BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
DỰ ÁN ĐÀO TẠO GIÁO VIÊN THCS
LOAN No 1718 - VIE (SF)

NGUYỄN TINH DUNG - ĐÀO THỊ PHƯƠNG DIỆP

PHÂN TÍCH

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Cân bằng ion trong dung dịch

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GS. TS NGUYỄN TINH DUNG
PGS. TS ĐÀO THỊ PHƯƠNG DIỆP

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH

(Tái bản lần thứ ba, có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỞ ĐẦU

Giáo trình ***Hoá học phân tích: Câu hỏi và bài tập Cân bằng ion trong dung dịch*** phục vụ cho việc học tập học phần 1: Lí thuyết cân bằng ion trong dung dịch. Sách được xây dựng phù hợp với yêu cầu của chương trình mới và tuân theo các nguyên tắc sau:

1. Các bài tập được sắp xếp theo thứ tự các chương:

- *Chương I:* Các định luật cơ bản của hoá học áp dụng cho các hệ trong dung dịch chất điện li
- *Chương II:* Cân bằng axit – bazơ
- *Chương III:* Cân bằng tạo phức trong dung dịch
- *Chương IV:* Cân bằng oxi hoá – khử
- *Chương V:* Cân bằng trong dung dịch chứa hợp chất ít tan
- *Chương VI:* Cân bằng phân bố chất tan giữa hai dung môi không trộn lẫn.

2. Trong mỗi chương đều có phần tóm tắt lí thuyết, bài tập có lời giải và bài tập vận dụng. Phần *tóm tắt lí thuyết* nêu lí thuyết trọng tâm của chương, nhằm giúp cho người học nắm được những nội dung chủ yếu phục vụ cho việc làm bài tập của chương.

Phần *bài tập có lời giải* trình bày các bài tập mẫu có lời giải tỉ mỉ để minh họa toàn bộ lí thuyết của chương, được sắp xếp từ đơn giản đến phức tạp.

Phần *bài tập vận dụng* bao gồm những bài tập minh họa kiến thức cơ bản của chương, nhằm giúp người học biết vận dụng lí thuyết đã học để làm bài tập. Các bài tập thuộc phần này cũng được phân loại, sắp xếp từ dễ

đến khó và đều được cho câu trả lời để người học có thể kiểm tra kết quả của mình. Những bài khó có cho thêm phần hướng dẫn và các *bài tập nâng cao* được đánh dấu ★.

Để làm tốt các bài tập, người học cần nắm chắc các nội dung lí thuyết được học trong học phần 1, những kiến thức cốt lõi trong phần tóm tắt lí thuyết; xem kĩ và làm lại các ví dụ đã cho trong giáo trình lí thuyết, các bài tập mẫu trong phần *bài tập có lời giải*.

Khi làm bài tập, nếu cần thiết có thể tra cứu các hằng số cân bằng đã cho trong các bảng hằng số ở phần Phụ chương. Trong một số trường hợp đặc biệt có cho sẵn các số liệu hằng số trong từng bài toán cụ thể.

Cuốn sách này có thể làm tài liệu học tập cho sinh viên các trường Đại học Sư phạm. Mặt khác, sách cũng có thể làm tài liệu tham khảo tốt cho sinh viên các trường Đại học khác có học về Hoá học, cũng như cho giáo viên, học sinh các trường Trung học phổ thông chuyên Hoá và các trường Trung học phổ thông khác.

Đối với nhóm ngành chuyên môn 2 của các trường Cao đẳng Sư phạm, sinh viên có thể sử dụng các bài tập cơ bản phù hợp với yêu cầu của chương trình.

Các tác giả xin chân thành cảm ơn GS. TSKH Lâm Ngọc Thụ và PGS. TS Hoàng Thọ Tín, khoa Hoá học, trường ĐHKHTN–ĐHQG Hà Nội đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu trong quá trình thẩm định sách.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các đồng chí ở Dự án Đào tạo giáo viên Trung học cơ sở, các đồng chí biên tập của NXB ĐHSP đã giúp đỡ hoàn thành bản thảo cuốn sách này. Chắc rằng sách không tránh khỏi thiếu sót, rất mong bạn đọc góp ý kiến để sách được phục vụ tốt hơn.

CÁC TÁC GIẢ

Chương I

CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC ÁP DỤNG CHO CÁC HỆ TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

§I.1. TRẠNG THÁI CÁC CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

1.1. BIỂU DIỄN TRẠNG THÁI CÁC CHẤT ĐIỆN LI TRONG DUNG DỊCH

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

- Trong dung dịch nước, các chất điện li mạnh phân li hoàn toàn thành ion (biểu diễn: $\rightarrow$); các chất điện li yếu phân li một phần (biểu diễn: $\rightleftharpoons$).
- Các chất điện li mạnh: các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối.
- Trạng thái ban đầu: chỉ trạng thái các chất trước khi xảy ra phản ứng hoá học, hoặc trước khi có cân bằng.
- Trạng thái cân bằng chỉ trạng thái tồn tại của các chất khi hệ đã thiết lập cân bằng.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

I.1.1. Hãy kể 5 axit thuộc các loại chất khác nhau được coi là chất điện li mạnh và mô tả trạng thái ban đầu trong dung dịch nước của chúng.

Lời giải: HCl; $HBrO_3$; HNO_3; $HMnO_4$; H_2SO_4

– H^+, Cl^-, H_2O

– H^+, BrO_3^-, H_2O

– H^+, NO_3^-, H_2O


– H^+, MnO_4^-, H_2O


– H^+, HSO_4^-, H_2O.

I.1.2. Hãy kể 4 hiđroxit được coi là chất điện li mạnh và mô tả trạng thái ban đầu trong dung dịch nước của chúng.

Lời giải: NaOH; KOH; $Ca(OH)_2$; $Ba(OH)_2$


– Na^+, OH^-, H_2O


– K^+, OH^-, H_2O


– Ca^{2+}, OH^-, H_2O


– Ba^{2+}, OH^-, H_2O.

I.1.3. Trong số các chất sau đây, chất nào là chất điện li mạnh? Chất nào là chất điện li yếu? Mô tả sự phân li các chất trong dung dịch nước: NH_4Cl; CH_3COOH; $Mg(NO_3)_2$; NH_3; HBrO.

Lời giải:

* Chất điện li mạnh: NH_4Cl; $Mg(NO_3)_2$.

* Chất điện li yếu: CH_3COOH; NH_3; HBrO.

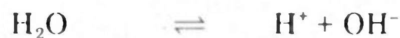

– $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


– $Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2NO_3^-$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


– $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


– $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


– $HBrO \rightleftharpoons H^+ + BrO^-$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

I.1.4. Mô tả trạng thái ban đầu của các chất sau đây trong dung dịch nước: CH_3COONa; NH_4HSO_4; $FeCl_3$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Lời giải:


– CH_3COO^-, Na^+, H_2O


– NH_4^+, HSO_4^-, H_2O

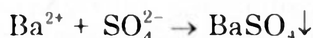

– Fe^{3+}, Cl^-, H_2O


– $Ag(NH_3)_2^+$, Cl^-, H_2O

I.1.5. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng trong dung dịch nước của $BaCl_2$ và Na_2SO_4 cùng nồng độ.

Lời giải:

Trạng thái ban đầu: Ba^{2+}, Cl^-, Na^+, SO_4^{2-}, H_2O

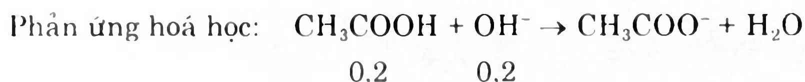

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Trạng thái cân bằng: $BaSO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

I.1.6. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng của CH_3COOH 0,20 *M* và $Ca(OH)_2$ 0,10 *M*.

Trạng thái ban đầu: Ca^{2+}, OH^-, CH_3COOH, H_2O


Phản ứng hoá học: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

0,2	0,2		
–	–	0,2	

Trạng thái cân bằng: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.1.7. a) Trong dung dịch nước, chất nào là chất điện li mạnh, chất nào là chất điện li yếu trong số các chất sau đây:


$HClO_4$; $(CH_3COO)_2Ca$; HCN; $Sr(OH)_2$.

b) Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng của mỗi chất.

I.1.8. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng của các chất sau đây trong dung dịch nước:



NH_4ClO_4; $HClO$; $KMnO_4$; $HCOOH$.

I.1.9. Mô tả trạng thái ban đầu của các chất sau đây trong dung dịch nước:



$K_4[Fe(CN)_6]$; H_3PO_4; $Al(NO_3)_3$; $Fe(ClO_4)_3$; HCN.

I.1.10. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng của các dung dịch gồm NH_3 0,01 *M* và H_2SO_4 0,01 *M*.

Hướng dẫn giải: Chú ý phản ứng $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$

I.1.11. Mô tả trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng của các dung dịch gồm $AgNO_3$ 0,01 *M* và NH_3 0,2 *M*.

Hướng dẫn giải: Chú ý phản ứng $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$

$Ag(NH_3)_2^+$ là một chất điện li yếu.

1.2. ĐỘ ĐIỆN LI VÀ HẰNG SỐ ĐIỆN LI

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Đối với chất điện li yếu $MX \rightleftharpoons M^{n+} + X^{n-}$ (1), ta có:

- Hằng số điện li $K^c = \dfrac{[M^{n+}][X^{n-}]}{[MX]}$

- Độ điện li α

$$\alpha = \frac{[M^{n+}]}{C_{MX}} = \frac{[X^{n-}]}{C_{MX}}$$

$$\rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K^c}{C_{MX}}$$

- Độ điện li phụ thuộc hằng số cân bằng K^c và nồng độ chất điện li. Khi có các quá trình phụ ảnh hưởng đến cân bằng (1) thì α thay đổi.

1.1.12. Viết biểu thức độ điện li α của CH_3COOH trong các dung dịch:

a) CH_3COOH $C_1 M$

b) CH_3COOH $C_1 M$ và CH_3COONa $C_2 M$ ($C_2 < C_1$)

c) CH_3COOH $C_1 M$ và NaOH C M ($C << C_1$)

(coi sự phân li của nước là không đáng kể).

Lời giải:



a) $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a^c$

Bởi vì sự phân li của nước là không đáng kể, nên $[CH_3COO^-] = [H^+]$

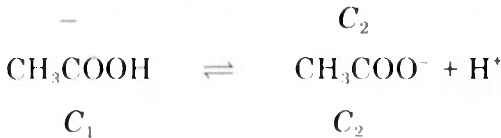
$$\alpha = \frac{CH_3COO^-}{C_1} = \frac{[H^+]}{C_1} \rightarrow \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_a^c}{C_1}$$



b) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

C_2

$-$ $\qquad C_2$

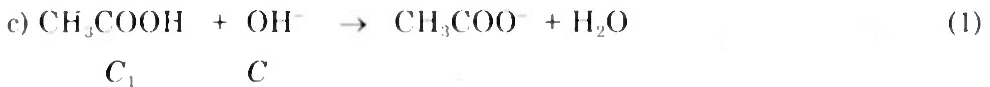


$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$C_1 \qquad C_2$

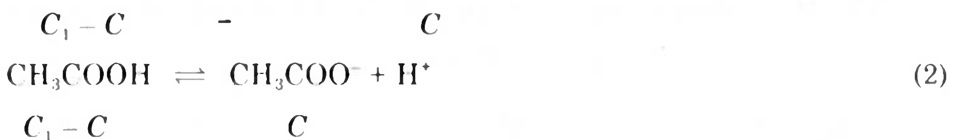
$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_1} \text{ (coi sự phân li của } H_2O \text{ không đáng kể)}$$

Hoặc $\alpha = \dfrac{[CH_3COO^-] - C_2}{C_1}$



c) $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ (1)

$C_1 \qquad C$



$C_1 - C \qquad - \qquad C$

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (2)

$C_1 - C \qquad C$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{C_1} = \frac{C + [H^+]}{C_1}$$

Chú ý: Nồng độ CH_3COO^- do CH_3COOH phân li ra gồm nồng độ tạo thành trong phản ứng (1) và nồng độ tạo thành từ (2).

I.1.13. Viết biểu thức độ điện li của NH_3 trong các dung dịch:

a) NH_3 C_1 M

b) NH_3 C_1 M và NH_4Cl C_2 M ($C_2 << C_1$)

c) NH_3 C_1 M và HCl C M ($C << C_1$)

d) NH_3 C_1 M và NaOH C_2 M ($C_2 << C_1$)

(coi sự điện li của nước là không đáng kể).

Lời giải:



a) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b^c$

$[NH_4^+] = [OH^-]$ (coi sự điện li của nước là không đáng kể).

$$\rightarrow \alpha_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]}{C_1} = \frac{[OH^-]}{C_1} \qquad \rightarrow \qquad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_b^c}{C_1}$$



b) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b^c$

$C_1 \qquad\qquad C_2$

$$\rightarrow \alpha_{NH_3} = \frac{[OH^-]}{C_1} = \frac{[NH_4^+] - C_2}{C_1}$$



c) $NH_3 \quad + \quad HCl \quad \rightarrow \quad NH_4^+ \quad + \quad Cl^-$

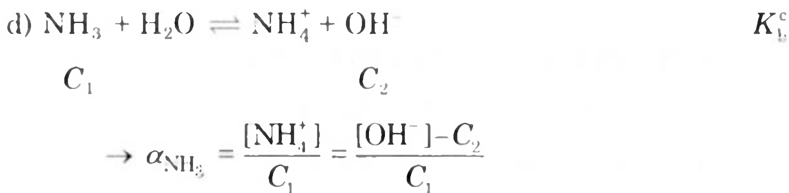
$C_1 \qquad\quad C$

$C_1 - C \qquad - \qquad\quad C$

$NH_3 \quad + \quad H_2O \quad \rightleftharpoons \quad NH_4^+ + OH^- \qquad K_b^c$

$C_1 - C \qquad\qquad\qquad C$

$$\alpha_{NH_3} = \frac{C + [OH^-]}{C_1}$$



d) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_b^c$

$C_1 \qquad\qquad C_2$

$$\rightarrow \alpha_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]}{C_1} = \frac{[OH^-]-C_2}{C_1}$$

I.1.14. Tính độ điện li α của HCOOH trong dung dịch HCOOH 0,0100 *M*.

Lời giải:

Cân bằng trong dung dịch:



$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\qquad K_a^c = 10^{-3,75}$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{10^{-3,75}}{10^{-2,0}} = 10^{-1,75}$$

$\rightarrow \alpha^2 + 10^{-1,75}\alpha - 10^{-1,75} = 0 \rightarrow \alpha = 0,1247$

$\rightarrow \alpha = 12,5\%$.

I.1.15. Sự có mặt của các chất sau đây ảnh hưởng như thế nào đến độ điện li của HCOOH (nồng độ C_1 *M*):

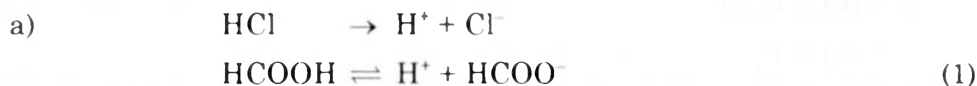
a) HCl; $\qquad$ b) NH_4Cl ($K_{a1}[NH_4^+] << K_{a2}[HCOOH]$);

c) CH_3COONa; $\qquad$ d) NaCl.

Lời giải:

a) $\qquad HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$\qquad HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\qquad$ (1)



$\alpha_{HCOOH} = \dfrac{[HCOO^-]}{C_1}$. Khi có mặt của H^+ dư (từ HCl) cân bằng (1) chuyển dịch sang trái, nồng độ $HCOO^-$ giảm, vì vậy α giảm.



b) $\qquad HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$ $\qquad$ (1)



$\qquad NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\qquad$ (2)

Do $K_{a1}[NH_4^+] << K_{a2}[HCOOH]$ nên cân bằng (2) không ảnh hưởng đến (1) $\rightarrow \alpha$ không thay đổi.



c) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ (1)



$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ (2)



$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$ (3)

Do có cân bằng (3) tạo ra axit yếu CH_3COOH nên nồng độ ion H^+ giảm, nồng độ $HCOO^-$ tăng (cân bằng (2) chuyển dịch sang phải). Do đó $\alpha_{HCOOH} = \dfrac{[HCOO^-]}{C_1}$ sẽ tăng.

d) NaCl không ảnh hưởng đến cân bằng (1) nên α_{HCOOH} không thay đổi.

I.1.16. Trong dung dịch CH_3COOH 1,00 *M*, tỉ lệ axit ion hoá là 0,417%. Tính hằng số phân li của axit.

Lời giải:

$$\alpha_{CH_3COOH} = 0,417\% = 0,00417$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C = (0,00417)^2 = 1,74.10^{-5}.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.1.17. Viết biểu thức độ điện li α của ion NH_4^+ trong các dung dịch:

a) NH_4Cl $C_1 M$

b) NH_4Cl $C_1 M$ và NH_3 $C_2 M$ $(C_2 << C_1)$

c) NH_4Cl $C_1 M$ và HCl C *M* $(C << C_1)$

d) NH_4Cl $C_1 M$ và NaOH C *M* $(C << C_1)$

(sự phân li của H_2O là không đáng kể).

Hướng dẫn giải: Độ điện li của NH_4^+ được quyết định bởi cân bằng:



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

d) Chú ý phản ứng $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$.

I.1.18. Viết biểu thức độ điện li α của ion CH_3COO^- trong các dung dịch:

a) CH_3COONa C_1 *M*

b) CH_3COONa C_1 M và HCl C M

c) CH_3COONa C_1 M và NH_3 C M

d) CH_3COONa C_1 M và NaOH C M.

với ($C << C_1$)

Hướng dẫn giải: Độ điện li của CH_3COO^- được quyết định bởi cân bằng:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-.$$

Sự phân li của nước là không đáng kể.

I.1.19. Độ điện li của ion CH_3COO^- trong CH_3COONa C_1 M thay đổi ra sao nếu trong dung dịch có mặt:

a) CH_3COOH C M

b) HCl C M

c) $Ca(OH)_2$ C M

d) NH_4Cl C M

e) $NaNO_3$ C M

($C < C_1$).

Trả lời:

a) α giảm; b) α tăng; c) α giảm; d) α tăng ít do có phản ứng xảy ra không hoàn toàn: $NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH$

e) α không thay đổi.

I.1.20. Độ điện li của CH_3NH_2 trong dung dịch CH_3NH_2 0,10 M thay đổi ra sao nếu:

a) pH dung dịch thay đổi;

b) khi có mặt NaOH 0,0010 M;

c) khi có mặt NH_3 0,10 M;

d) khi có mặt CH_3COOH.

Trả lời: Từ cân bằng $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$ ta thấy:

a) α phụ thuộc pH: Khi pH tăng ($[OH^-]$ tăng) thì α của CH_3NH_2 giảm; khi pH giảm ($[OH^-]$ giảm) thì α tăng;

b) α giảm;

c) α giảm;

d) α tăng.

I.1.21. Hãy so sánh độ điện li của axit C_6H_5COOH ($K_a = 10^{-4,2}$) và của $HCOOH$ ($K_a = 10^{-3,75}$) trong các dung dịch cùng nồng độ *mol*.

Trả lời: $\alpha_{HCOOH} > \alpha_{C_6H_5COOH}$.

I.1.22. Cho biết $\alpha_{HA} = 0,3\%$; $\alpha_{HB} = 1\%$; $C_{HA} = C_{HB} = 0,10\ M$.

a) So sánh pK_{aHA} và pK_{aHB} ($pK_a = -\lg K_a$).

b) Tính K_{aHA} và K_{aHB}.

c) Tính pH của mỗi dung dịch.

Trả lời: a) $pK_{aHB} < pK_{aHA}$; b) $K_{aHA} = 9,0.10^{-7}$; $K_{aHB} = 1.10^{-5}$;

c) pH (HA) = 3,52; pH (HB) = 3,00.

1.3. DỰ ĐOÁN CHIỀU PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

- Trong dung dịch các chất điện li, các ion có thể phản ứng với nhau để tạo thành:

– Các chất ít phân li hơn các chất ban đầu.

– Các chất khí.

– Các sản phẩm ít tan hơn các chất ban đầu.

– Các sản phẩm oxi hoá – khử khác với trạng thái ban đầu.

- Khi viết phương phản ứng ion cần tuân theo quy ước:

– Các chất điện li mạnh viết dưới dạng ion.

– Các chất điện li yếu viết dưới dạng phân tử.

– Các chất rắn, các chất khí viết dưới dạng phân tử (hoặc nguyên tử).

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

I.1.23. Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra trong dung dịch nước của các chất sau đây:

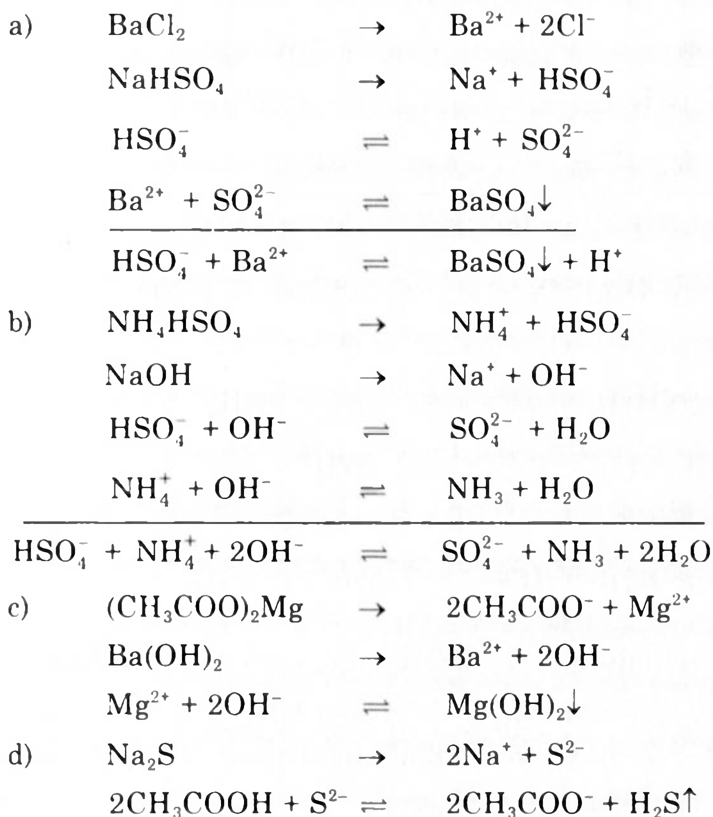
a) $BaCl_2 + NaHSO_4$

b) $NaOH$ (dư) + NH_4HSO_4

c) $(CH_3COO)_2Mg + Ba(OH)_2$

d) $CH_3COOH + Na_2S$

Lời giải:



a)
$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$$
$$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow$$
$$HSO_4^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + H^+$$

b)
$$NH_4HSO_4 \rightarrow NH_4^+ + HSO_4^-$$
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$HSO_4^- + OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2O$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$
$$HSO_4^- + NH_4^+ + 2OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + NH_3 + 2H_2O$$

c)
$$(CH_3COO)_2Mg \rightarrow 2CH_3COO^- + Mg^{2+}$$
$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow$$

d)
$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$
$$2CH_3COOH + S^{2-} \rightleftharpoons 2CH_3COO^- + H_2S\uparrow$$

I.1.24. Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra (nếu có):

a) $Cd(ClO_4)_2 + H_2S$

b) $ZnCl_2 + NH_3$ dư

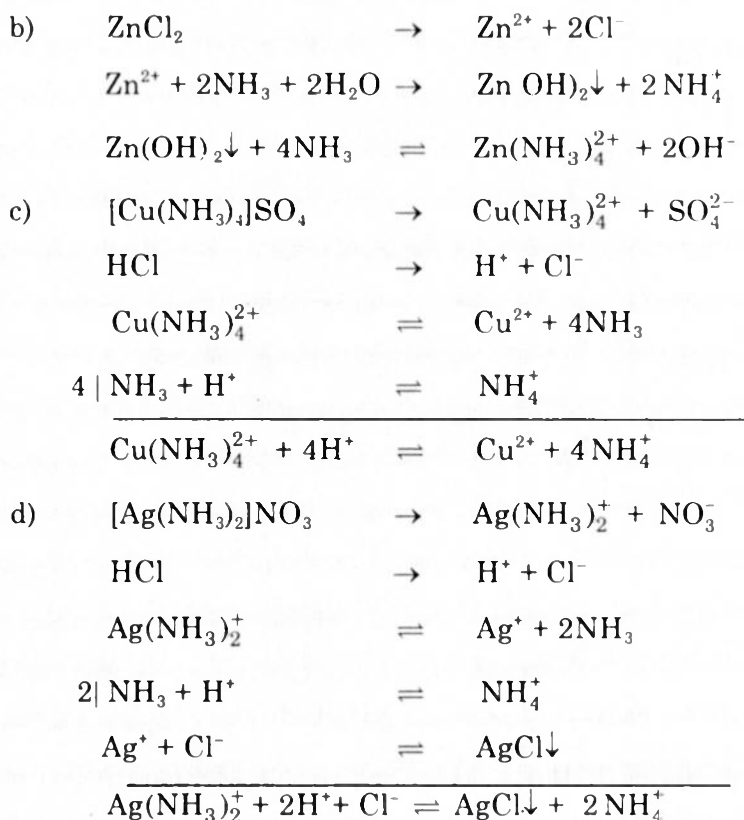
c) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 + HCl$

d) $[Ag(NH_3)_2]NO_3 + HCl$

Lời giải:



a)
$$Cd(ClO_4)_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2ClO_4^-$$
$$H_2S + Cd^{2+} \rightleftharpoons CdS\downarrow + 2H^+$$



b) $ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$

$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

$Zn(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$

c) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-}$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$

$4 \mid NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+$

d) $[Ag(NH_3)_2]NO_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + NO_3^-$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

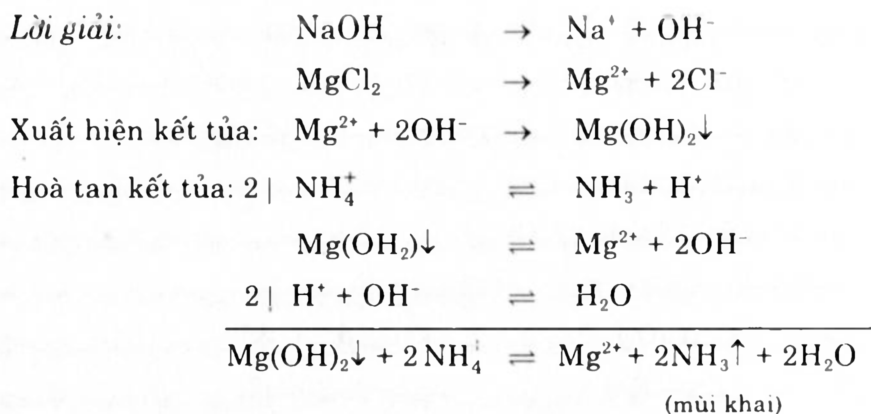
$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

$2 \mid NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$

$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + 2NH_4^+$

I.1.25. Thêm dần dung dịch NaOH loãng vào dung dịch $MgCl_2$. Có kết tủa trắng $Mg(OH)_2$ xuất hiện. Thêm dần NH_4Cl đặc vào hỗn hợp và đun nóng. Kết tủa tan và có khí mùi khai bay ra. Viết phương trình ion để giải thích các hiện tượng xảy ra.



Lời giải: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

Xuất hiện kết tủa: $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$

Hoà tan kết tủa: $2 \mid NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

$Mg(OH_2)\downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

$2 \mid H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$

(mùi khai)

I.1.26. Hãy hoàn thành và viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra:

a) .... + NaOH → Na_3PO_4 + ...

b) $SO_2\uparrow$ + ... + ... → $BaSO_3\downarrow$ + ...

c) $CuSO_4$ + ... + ... → $Cu(OH)_2\downarrow$ + ...

d) $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ + ... → $CdS\downarrow$ + NH_4Cl + ...

Lời giải:

a) $HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$

b) $SO_2\uparrow + Ba^{2+} + 2OH^- \rightarrow BaSO_3\downarrow + H_2O$

c) $Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

d) $Cd(NH_3)_4^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$

I.1.27. Viết phương trình ion xảy ra trong các trường hợp sau (nếu có):

a) $K_2SO_4 + MgCl_2$

b) $Fe_2(SO_4)_3 + KOH$

c) $Cr(OH)_3\downarrow + HNO_3$

d) $K_2CO_3 + CH_3COOH$

e) $FeCl_3 + Cu$

Lời giải:

b) $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$

c) $Cr(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$

d) $CO_3^{2-} + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COO^- + CO_2\uparrow + H_2O$

e) $2Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.1.28. Hoàn thành và viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra (nếu có):

a) $Fe(OH)_3\downarrow + CH_3COOH \rightarrow$

b) $Ba(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow$ + ...

c) $[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \rightarrow \downarrow$ + ... + ... + ...


d) $Fe_2(SO_4)_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$ + ... + ...


e) $H_2S + FeCl_2 + NH_3 \rightarrow$

Hướng dẫn giải: c), d) Các muối phức tan phân li hoàn toàn thành ion phức là chất điện li yếu.

I.1.29. Thêm từng giọt HCl vào dung dịch $AgNO_3$, có kết tủa trắng xuất hiện. Thêm từng giọt NH_3 đặc vào hỗn hợp cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Thêm tiếp HNO_3 vào dung dịch thu được thì lại thấy kết tủa xuất hiện trở lại. Viết phương trình ion để giải thích hiện tượng.

Hướng dẫn giải: Kết tủa AgCl tan được trong NH_3 do tạo phức $Ag(NH_3)_2^+$, ion phức ít bền, bị phân huỷ bởi axit mạnh.

I.1.30. Thêm dần NH_3 vào dung dịch $Al_2(SO_4)_3$. Có kết tủa xuất hiện. Thêm vài giọt NaOH đặc vào hỗn hợp thì được dung dịch trong suốt. Viết phương trình ion để giải thích hiện tượng.

Hướng dẫn giải: Kết tủa $Al(OH)_3$ tan được trong NaOH để tạo thành $NaAlO_2$.

I.1.31. Thêm K_2CrO_4 vào dung dịch $(CH_3COO)_2Pb$. Có kết tủa vàng xuất hiện. Thêm vài giọt NaOH đặc, kết tủa tan hết. Viết phương trình ion để giải thích hiện tượng.

Hướng dẫn giải: $Pb(OH)_2$ có tính lưỡng tính, tan được trong NaOH, tạo thành Na_2PbO_2. Các muối ít tan của chì (PbI_2; $PbCrO_4$; $PbCl_2$....) cũng tan trong NaOH tạo thành Na_2PbO_2.

§I.2. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC ÁP DỤNG CHO CÁC HỆ TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

2.1. ĐỊNH LUẬT HỢP THỨC

2.1.1. Toạ độ phản ứng: Đánh giá độ tiến triển của phản ứng:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad \text{hoặc } x = \frac{\Delta C_i}{\nu_i}$$

* Độ biến đổi số mol Δn_i hoặc độ biến đổi nồng độ ΔC_i của mỗi chất tham gia phản ứng:

$$\Delta n_i = \xi . \nu_i \text{ hoặc } \Delta C_i = x.\nu_i$$

Hệ số hợp thức ν_i có giá trị âm đối với các chất phản ứng và có giá trị dương đối với các sản phẩm phản ứng.

* Số *mol* các chất (n_i) hoặc nồng độ các chất (C_i) sau khi phản ứng xảy ra (hoàn toàn):

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i$$

$$C_i = C_i^0 + \Delta C_i$$

n_i^0 : số *mol* chất trước khi có phản ứng xảy ra;

C_i^0 : nồng độ chất trước phản ứng.

2.1.2. Toạ độ cực đại: toạ độ phản ứng khi phản ứng xảy ra đạt hiệu suất cực đại:

$$\xi_{max} = \min\left\{\frac{n_i^0}{|\nu_i|} \quad \text{với} \quad \nu_i < 0\right\}$$

$$x_{max} = \min\left\{\frac{C_i^0}{|\nu_i|} \quad \text{với} \quad \nu_i < 0\right\}$$

2.1.3. Thành phần giới hạn (TPGH): là thành phần hỗn hợp sau khi phản ứng xảy ra đạt toạ độ cực đại.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

I.2.1. Cho phản ứng: $2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + O_2$

Số *mol* các chất trước khi phản ứng xảy ra đều bằng 75 *mol*.

a) Hãy cho biết thành phần của hỗn hợp nếu phản ứng diễn ra đến toạ độ phản ứng bằng 15 *mol*.

b) Cho biết toạ độ cực đại của phản ứng.

Lời giải:

a) $\xi = 15 = \dfrac{\Delta n_i}{\nu_i} \rightarrow \Delta n_i = 15\,\nu_i$

$\Delta n\ (Cl_2) = -15.2 = -30 \rightarrow n\ (Cl_2) = 75 - 30 = 45\ mol$

$\Delta n(H_2O) = -15.2 = -30 \rightarrow n(H_2O) = 75 - 30 = 45\ mol$

$\Delta n\ (HCl) = 15.4 = 60 \rightarrow n(HCl) = 75 + 60 = 135\ mol$

$\Delta n\ (O_2) = 15.1 = 15 \rightarrow n(O_2) = 75 + 15 = 90\ mol$

b) $(\xi_{max})_i$ đối với mỗi chất $(\xi_{max})_{Cl_2} = \dfrac{75}{2} = 37,5$

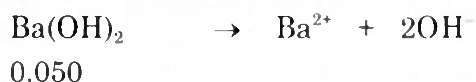
$$(\xi_{max})_{H_2O} = \frac{75}{2} = 37,5$$

Vậy $\xi_{max} = 37,5\ mol$.

I.2.2. Dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,050 M phản ứng với H_2SO_4 0,025 M.

Viết phương trình ion của các phản ứng xảy ra. Tính x_{max} và xác định TPGH.

Lời giải:



$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

0,050

– 0,050 0,10



$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$

0,025

– 0,025 0,025



Phản ứng: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

	H^+	OH^-
C^0	0,025	0,10
x_{max}	0,025	
ΔC	–0,025	–0,025
C	0	0,075



Phản ứng: $HSO_4^- + OH^- + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O$

	HSO_4^-	OH^-	Ba^{2+}
C^0	0,025	0,075	0,050
x_{max}	0,025		
ΔC	–0,025	–0,025	–0,025
C	0	0,050	0,025

TPGH: $BaSO_4\downarrow$; Ba^{2+} 0,025 *M*; OH^- 0,050 *M*.

Chú ý: Nước tạo thành không làm thay đổi nồng độ chung của nước với vai trò là dung môi, nên không cần kể đến.

I.2.3. 0,5 *mol* BaF_2 hoà tan trong 0,5 *lít* HNO_3 0,20 *M*



$$BaF_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + 2HF$$

Xác định TPGH của hỗn hợp.

Lời giải:	$BaF_2\downarrow$	+	$2H^+$	$\rightarrow$	Ba^{2+}	+	$2HF$
n^0	0,50		0,2.0,5				
x_{max}	0,05						
Δn	–0,05		–0,10		0,050		0,10
n	0,45		0		0,050		0,10

TPGH: $BaF_2\downarrow$; Ba^{2+} $\dfrac{0,050}{0,5} = 0,10$ *M*; HF $\dfrac{0,10}{0,5} = 0,20$ *M*.

I.2.4. Giả thiết cấu tử phản ứng A_k với số *mol* đã tham gia phản ứng là Δn_k. Hãy biểu diễn số *mol* Δn_i của cấu tử i bất kì của phản ứng theo Δn_k.

Lời giải:

Bởi vì $\xi = \dfrac{\Delta n_k}{\nu_k} = \dfrac{\Delta n_i}{\nu_i}$, vì vậy $\Delta n_i = \Delta n_k \dfrac{\nu_i}{\nu_k}$

★**I.2.5**. Toạ độ phản ứng có thể có giá trị âm không? Cho biết giá trị bé nhất có thể có của toạ độ phản ứng.

Lời giải:

Giá trị âm của toạ độ phản ứng tương ứng với sự diễn biến của phản ứng theo chiều nghịch.

Giá trị bé nhất:

$$x_{min} = -\min\left\{\frac{C_i^0}{\nu_i}\middle|\nu_i > 0\right\}$$

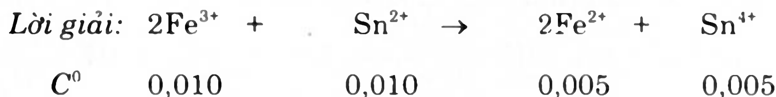
hoặc $$\xi_{min} = -\min\left\{\frac{n_i^0}{\nu_i}\middle|\nu_i > 0\right\}$$

I.2.6. Cho biết x_{max}, x_{min} của phản ứng:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Với $C^0_{Fe^{3+}} = C^0_{Sn^{2+}} = 0{,}010\ M$; $C^0_{Sn^{4+}} = C^0_{Fe^{2+}} = 0{,}005\ M$.



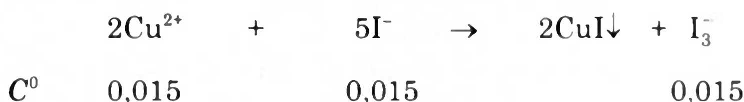
Lời giải: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

	$2Fe^{3+}$	Sn^{2+}	$2Fe^{2+}$	Sn^{4+}
C^0	0,010	0,010	0,005	0,005

$$x_{max} = \frac{0{,}010}{2} = 5{,}0.10^{-3}\ M$$

$$x_{min} = -2{,}5.10^{-3}\ M.$$

I.2.7. Cho biết x_{max}, x_{min} của phản ứng khử Cu^{2+} bởi I^- tạo thành I_3^- và CuI, biết rằng nồng độ ban đầu của các ion đều bằng nhau và bằng 0,015 M, hệ có chứa sẵn lượng dư kết tủa của CuI.



$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_3^-$$

	$2Cu^{2+}$	$5I^-$	$2CuI\downarrow$	I_3^-
C^0	0,015	0,015		0,015

$$x_{max} = 0{,}015/5 = 3.10^{-3}\ M$$

$$x_{min} = -1{,}5.10^{-2}\ M.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.2.8. a) Toạ độ phản ứng là gì?

b) Vì sao toạ độ phản ứng lại chung cho mọi chất phản ứng? cho ví dụ minh hoạ.

Trả lời: a) Tỉ lệ giữa số *mol* chất đã phản ứng với hệ số hợp thức tương ứng.

b) Số *mol* các chất tham gia phản ứng tỉ lệ với nhau theo tỉ số các hệ số hợp thức:

$$\Delta n_1 : \Delta n_2 : \Delta n_3 ..... = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 ....,\ \text{do đó}$$

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \text{toạ độ phản ứng.}$$

I.2.9. a) Toạ độ cực đại là gì?

b) Giải thích ý nghĩa của hệ thức $x_{max} = \min\left\{\frac{C_i^0}{|\nu_i|}\Big|\nu_i < 0\right\}$

Trả lời:

a) Toạ độ khi phản ứng diễn ra đạt hiệu suất cao nhất (ít nhất một chất đã phản ứng hết).

b) $x_i = \frac{\Delta C_i}{\nu_i} = \frac{C_i - C_i^0}{\nu_i}$, $x_i \to x_{max}$ khi $C_i \to 0$, vì vậy $x_{max} = -\frac{C_i^0}{\nu_i} = \frac{C_i^0}{|\nu_i|}$ (với $\nu_i < 0$). Phản ứng dừng lại khi chất có x_{max} bé nhất phản ứng hết (Đối với các chất phản ứng (chất đầu) $\nu_i < 0$ (theo quy ước) vì vậy $|\nu_i| > 0$ để $x > 0$).

I.2.10. Phân biệt thành phần ban đầu và TPGH, nêu ví dụ minh hoạ.

Trả lời: Thành phần ban đầu là thành phần trước khi có phản ứng xảy ra. TPGH là thành phần sau khi phản ứng xảy ra với toạ độ cực đại (x_{max} hoặc ξ_{max}).

I.2.11. Phân biệt TPGH và thành phần cân bằng (TPCB). Nêu ví dụ minh hoạ.

Trả lời: Ở TPGH chưa kể đến các quá trình cân bằng xảy ra, còn TPCB là thành phần của hệ sau khi đã đạt tới cân bằng.

Ví dụ, cho phản ứng:


CH_3COOH (0,10 *M*) + $NaOH$(0,1 *M*) $\to$ $CH_3COONa + H_2O$

TPGH: CH_3COO^- 0,10 *M*; Na^+ 0,1 *M*, H_2O.

TPCB: phải kể đến các quá trình:


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$


$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

I.2.12. Nêu ví dụ để chứng tỏ rằng TPGH có thể trùng hoặc không trùng với TPCB.

Trả lời:

Ví dụ: Cho hỗn hợp $Al_2O_3\downarrow$ + HCl dư

Phản ứng: $Al_2O_3\downarrow + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$

TPGH: Al^{3+}; H^+; Cl^-; H_2O.

do có H^+ dư nên các quá trình phụ:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$$

xảy ra không đáng kể. Do đó TPCB trùng với TPGH.

Nếu cho $Al_2O_3\downarrow$ dư so với HCl thì TPCB khác TPGH.

I.2.13. Trong các phản ứng sau đây, hãy xác định x_{max} của phản ứng:

a) $Ca(OH)_2$ 0,020 *M* phản ứng với $HClO_4$ 0,060 *M*.

b) $AgCl\downarrow$ hoà tan trong NH_3 0,70 *M* tạo phức chất $Ag(NH_3)_2^+$ và ion Cl^-.



c) $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

với nồng độ ban đầu của Mn^{2+} bằng 0,075 *M* và MnO_4^- bằng 0,050 *M*.

Trả lời:

a) Phản ứng $Ca(OH)_2 + 2HClO_4 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2H_2O$

x_{max} = 0,020 *M*.

b) x_{max} = 0,35 *M*.

c) x_{max} = 0,025 *M*.

I.2.14. Trong phản ứng c) hãy xác định TPGH của hỗn hợp và xác định x_{min} nếu nồng độ ion H^+ trước phản ứng là 0,2 *M* và hệ có chứa MnO_2 (rắn) dư.

Trả lời: H^+, $MnO_2\downarrow$, x_{min} = –0,05 *M*.

I.2.15. Cho phản ứng:



$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + 2CO_2$$

với nồng độ ban đầu của các chất là: Ce^{4+} 0,0180 *M*; $H_2C_2O_4$ 0,0210 *M*; H^+ 0,10 *M*.

Xác định x_{max} và TPGH của hỗn hợp.

Trả lời: x_{max} = 0,0090 *M*.

TPGH: $H_2C_2O_4$ 0,0120 *M*; Ce^{3+} 0,0180 *M*; H^+ 0,1180 *M*; CO_2 0,0180 *M*.

I.2.16. Phản ứng oxi hoá rượu etylic bằng $K_2Cr_2O_7$ xảy ra như sau:



$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Cho biết nồng độ ban đầu của hỗn hợp: C_2H_5OH 0,0480 *M*; $K_2Cr_2O_7$ 0,080 *M*; H_2SO_4 1,0 *M*.

a) Hãy xác định thành phần của hỗn hợp tại thời điểm khi nồng độ CH_3COOH trong hỗn hợp bằng 0,012 *M*.

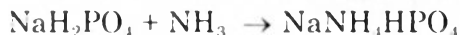
b) Xác định TPGH của hỗn hợp.

Trả lời:

a) C_2H_5OH 0,036 *M*; $Cr_2O_7^{2-}$ 0,072 *M*; H^+ 0,936*M*; Cr^{3+} 0,016 *M*; CH_3COOH 0,012 *M*; HSO_4^- 1,0 *M*.

b) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,048 *M*; H^+ 0,744 *M*; Cr^{3+} 0,064 *M*; CH_3COOH 0,048 *M*; HSO_4^- 1,0 *M*..

I.2.17. Phản ứng



$$NaH_2PO_4 + NH_3 \rightarrow NaNH_4HPO_4$$

xảy ra vừa hết. Biết rằng nồng độ $NaNH_4HPO_4$ tạo thành bằng 1,0 *M*. Xác định x_{max} của phản ứng và nồng độ ban đầu của các chất phản ứng.

Trả lời: x_{max} = 1,0 *M*; $C_{NaH_2PO_4} = C_{NH_3}$ = 1,0 *M*.

I.2.18. Cho phản ứng: $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

Số *mol* các chất phản ứng (các chất đầu) đều bằng 0,050 *mol*.

a) Tính số *mol* các chất tại thời điểm khi toạ độ phản ứng bằng 0,015 *mol*.

b) Tính toạ độ cực đại và xác định TPGH.

c) Cho biết ξ_{min} của phản ứng.

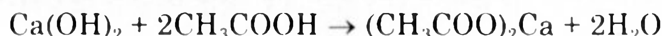
Trả lời: a) $Na_2S_2O_3$ 0,020 *mol*; I_2 0,035 *mol*; $Na_2S_4O_6$ 0,015 *mol*; NaI 0,030 *mol*.

b) ξ_{max} = 0,025 *mol*;

TPGH: I_2 0,025 *mol*; $Na_2S_4O_6$ 0,025 *mol;* NaI 0,050 *mol*.

c) ξ_{min} = 0.

I.2.19. Phản ứng giữa $Ca(OH)_2$ và CH_3COOH;



$$Ca(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

xảy ra với x_{max} = 0,0120 *M*. Sau phản ứng trong dung dịch có $Ca(OH)_2$ 0,0180 *M*; $(CH_3COO)_2Ca$ 0,0300 *M*. Hãy xác định thành phần hỗn hợp trước phản ứng.

Trả lời: $Ca(OH)_2$ 0,030 *M*; CH_3COOH 0,024 *M*; $(CH_3COO)_2Ca$ 0,018 *M*.

I.2.20. Trộn 30,00 *ml* H_2SO_4 0,050 *M* với 20,50 *ml* KOH. Phản ứng xảy ra vừa hết. Tính x_{max} và nồng độ các chất trước khi phản ứng xảy ra.

Hướng dẫn giải:

- Toạ độ cực đại = số *milimol* của H_2SO_4 = 1,5 *milimol*.
- $C^0_{H_2SO_4}$ = 2,97.10^{-2} *M*; C^0_{KOH} = 5,94.10^{-2} *M*.

I.2.21. Phản ứng $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ xảy ra với toạ độ cực đại 0,0175 *mol*. Tính số mol các chất trước phản ứng, biết rằng sau phản ứng số *mol* H^+ bằng 0,0058 *mol*.

Trả lời $n^0_{H^+}$ = 0,0233 *M;* $n^0_{OH^-}$ = 0,0175 *mol*.

I.2.22. Trộn 15,00 *ml* $FeCl_3$ 0,200 *M* với 45,00 *ml* $SnCl_2$. Phản ứng xảy ra vừa hết các chất.



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Tính x_{max}, TPGH và tính nồng độ ban đầu của các chất phản ứng.

Trả lời: x_{max} = 0,0250 *M* ; TPGH: Fe^{2+} 0,0500 *M*; Sn^{4+} 0,025 *M*;

$C^0_{Fe^{3+}}$ = 0,050 *M*; $C^0_{Sn^{2+}}$ = 0,0250 *M*.

I.2.23. 15,00 *ml* $AgNO_3$ phản ứng vừa hết với 21,32 *ml* K_2CrO_4 0,0210 *M*. Tính x_{max}; $C^0_{AgNO_3}$ trong hỗn hợp xảy ra phản ứng. Tính nồng độ gốc C_0 của $AgNO_3$ (trước khi đưa vào hỗn hợp phản ứng).

Trả lời:

$$x_{max} = 0{,}01233\,M;\quad C^0_{AgNO_3} = 0{,}02466\,M;\quad C_{0(AgNO_3)} = 0{,}05970\,M.$$

I.2.24. Hỗn hợp Y gồm có $AgNO_3$ 0,10 *M*; KI 0,020 *M*; K_2CrO_4 0,040 *M*. Xác định TPGH của hỗn hợp. Biết rằng ion Ag^+ tạo được kết tủa ít tan AgI và Ag_2CrO_4.

Trả lời: TPGH: AgI↓ và Ag_2CrO_4↓; K^+ 0,10 *M*; NO_3^- 0,10 *M*.

I.2.25. Phản ứng $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

xảy ra với thành phần ban đầu MnO_4^- 0,025 *M*; H^+ 1,00 *M*; Fe^{2+} 0,0050 *M*; Fe^{3+} 0,020 *M*. Tính x_{max}, xác định TPGH.

Trả lời: x_{max} = 0,0010 *M*; TPGH: MnO_4^- 0,024 *M*; H^+ 0,992 *M*; Mn^{2+} 0,0010 *M*; Fe^{3+} 0,025 *M*.

2.2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN VẬT CHẤT

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

2.2.1. Quy ước biểu diễn nồng độ

- *Nồng độ gốc*: nồng độ chất trước khi đưa vào hỗn hợp phản ứng (C_0 *mol/l*).
- *Nồng độ ban đầu*: nồng độ chất trong hỗn hợp trước khi xảy ra phản ứng (C^0 *mol/l*).
- *Nồng độ cân bằng*: nồng độ chất sau khi hệ đạt tới cân bằng ([i]).
- *Nồng độ mol*: biểu diễn số *mol* chất trong 1 *lit* dung dịch hoặc số *mmol* trong 1 *ml* dung dịch (*C mol/l*).

- *Nồng độ %*: biểu diễn số *gam* chất tan trong 100 *g* dung dịch (P_w^w).

Quan hệ giữa nồng độ *mol* và nồng độ %:

$$C = \frac{P_w^w.d.1000}{100.M}$$

d là khối lượng riêng của dung dịch (*g*/*ml*); ***M*** là khối lượng *mol*.

2.2.2. Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu (BTNĐ)

Nồng độ ban đầu của một cấu tử bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của cấu tử đó khi cân bằng.

$$C_i = \Sigma[i]$$

2.2.3. Định luật bảo toàn điện tích (BTĐT)

$$\Sigma\,[i]\,Z_i = 0$$

Z_i là điện tích (âm hoặc dương) của cấu tử i có nồng độ cân bằng [i].

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

I.2.26. Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các chất trong các dung dịch sau:

Trộn 20,00 *ml* HCl 0,15 *M* với 40,00 *ml* NaOH 0,060 *M*.

Lời giải: – *Nồng độ gốc* C_0 : HCl 0,15 *M*; NaOH 0,060 *M*

– *Nồng độ ban đầu* C^0 : HCl = (0,15.20)/60 = 0,050 *M*

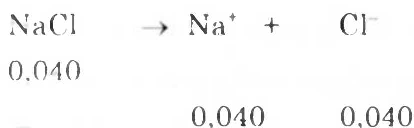
NaOH = (0,06.40)/60 = 0,040 *M*

Phản ứng: HCl + NaOH → NaCl + H_2O

	HCl	NaOH	NaCl
C^0	0,050	0,040	
C	0,010	–	0,040

TPGH : HCl 0,010 *M*; NaCl 0,040 *M*; H_2O

HCl	→	H^+	+	Cl^-
0,010				
–		0,010		0,010


$NaCl$	$\rightarrow$	Na^+	+	Cl^-
0,040				
–		0,040		0,040

Nồng độ cân bằng:

$[Na^+] = C_{Na^+} = 0,040\ M$

$[H^+] = C_{H^+} = 0,010\ M$

$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0,010 + 0,040 = 0,050\ M$

(Coi sự phân li của nước là không đáng kể).

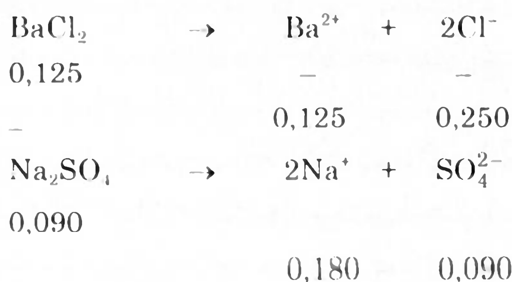
1.2.27. Cho biết nồng độ gốc, nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các chất thu được khi trộn 5,00 *ml* $BaCl_2$ 0,200 *M* với 3,00 *ml* Na_2SO_4 0,240 *M*.

Lời giải:

Nồng độ gốc C_o: $BaCl_2$ 0,200 *M*; Na_2SO_4 0,240 *M*

Nồng độ ban đầu C^o: $BaCl_2$ = (0,2.5)/8 = 0,125 *M*

Na_2SO_4 = (0,24.3)/8 = 0,090 *M*


$BaCl_2$	$\rightarrow$	Ba^{2+}	+	$2Cl^-$
0,125		–		–
–		0,125		0,250
Na_2SO_4	$\rightarrow$	$2Na^+$	+	SO_4^{2-}
0,090				
		0,180		0,090

Phản ứng:	Ba^{2+}	+ SO_4^{2-}	$\rightarrow BaSO_4\downarrow$
C^o	0,125	0,090	
C	0,035	–	

Bởi vì $BaSO_4$ rất ít tan, trong khi hệ có Ba^{2+} dư nên có thể coi độ tan của $BaSO_4$ là không đáng kể, vì vậy:

$[Ba^{2+}] = C_{Ba^{2+}} = 0,035\ M$

$[Cl^-] = C^0_{Cl^-} = 0,250\ M$; $[Na^+] = C^0_{Na^+} = 0,180\ M$.

I.2.28. Axit photphoric 85% có $d = 1,690\ g/ml$.

a) Tính số *gam* và số *mol* axit có trong 1 *lit* dung dịch.

b) Tính thể tích dung dịch axit phải lấy để pha chế được 3,00 *lit* H_3PO_4 0,100 *M*.

Lời giải:

a) Số *gam* H_3PO_4 = (85.1,69.1000)/100 = 1436,5 *g*

Số *mol* H_3PO_4 = 1436,5/98 = 14,658 *mol*

b) V = (0,1.3)/14,658 = 0,0205 *lit*.

I.2.29. Tính số *ml* dung dịch H_2SO_4 95,7% ($d = 1,84\ g/ml$) phải thêm vào 2,000 *lit* H_2SO_4 40% ($d = 1,304\ g/ml$) để thu được dung dịch H_2SO_4 50% ($d = 1,395\ g/ml$).

Lời giải:

Gọi V là thể tích H_2SO_4 95,7% cần phải lấy. Số *gam* H_2SO_4 có trong (2000 + V) *ml* H_2SO_4 50%:

$$m = (2000 + V).1,395.50/100\ (g) \qquad (1)$$

Số *gam* H_2SO_4 có trong 2000 *ml* H_2SO_4 40%

$$m_1 = 2000.\ 1,304.40/100\ (g) \qquad (2)$$

Số *gam* H_2SO_4 có trong V *ml* H_2SO_4 95,7%

$$m_2 = V.1,84.95,7/100\ (g) \qquad (3)$$

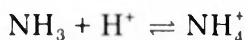
Bởi vì $m = m_1 + m_2$, nên sau khi tổ hợp (1), (2), (3) ta rút ra V = 330,8 *ml*.

I.2.30. Viết biểu thức định luật bảo toàn nồng độ ban đầu (BTNĐ) và định luật bảo toàn điện tích (BTĐT) đối với các cấu tử trong các hệ sau:

a) NH_3 C_1 *M*.

b) $NH_3 C_1$ *M* và NH_4Cl C_2 *M*.

Lời giải: a) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$



$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

Trong dung dịch NH_3 tồn tại dưới 2 dạng: NH_3 và NH_4^+.

Biểu thức BTNĐ: $C_{NH_3} = C_1 = [NH_3] + [NH_4^+]$

Biểu thức BTĐT: Có 3 ion H^+, OH^-, NH_4^+

$$[H^+].1 + [NH_4^+].1 - [OH^-].1 = 0$$

hay $$[H^+] + [NH_4^+] - [OH^-] = 0$$

b) Biểu thức BTNĐ: $C_{NH_3} + C_{NH_4^+} = [NH_3] + [NH_4^+]$

$$\rightarrow C_1 + C_2 = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Biểu thức BTĐT: có các ion: NH_4^+, Cl^-, H^+, OH^-

$$[NH_4^+] + [H^+] - [Cl^-] - [OH^-] = 0$$

I.2.31. Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với các cấu tử trong dung dịch

a) Na_2CO_3 C_1M.

b) Na_2CO_3 C_1M + $NaHCO_3$ C_2M.

Lời giải: a) $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

C_1

$2C_1$ $\quad$ C_1

Cân bằng: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3\ (H_2O + CO_2)$$

BTNĐ đối với CO_3^{2-} và Na^+:

$$C_{CO_3^{2-}} = C_1 = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

$$C_{Na^+} = 2C_1 = [Na^+]$$

BTĐT: $[H^+].1 + [Na^+].1 - 2[CO_3^{2-}] - 1.[HCO_3^-] - [OH^-].1 = 0$

hay $\quad [H^+] + [Na^+] - 2[CO_3^{2-}] - [HCO_3^-] - [OH^-] = 0 \quad$ (1)

b) Các cân bằng tương tự như a) nhưng ngay từ đầu đã có cả CO_3^{2-} và HCO_3^- nên biểu thức BTNĐ phải viết cho tổng nồng độ của 2 dạng:

BTNĐ: $C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} = C_1 + C_2 = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

$$C_{Na^+} = 2C_{Na_2CO_3} + C_{NaHCO_3} = 2C_1 + C_2 = [Na^+]$$

BTĐT: giống như biểu thức (1).

I.2.32. Trong dung dịch $Fe(CH_3COO)_3$ C_1 M, sắt tồn tại dưới dạng: $FeOH^{2+}$; $Fe(OH)_2^+$; $Fe_2(OH)_2^{4+}$; $FeCH_3COO^{2+}$; $Fe(CH_3COO)_2^+$. Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với các cấu tử trong dung dịch

Lời giải:

BTNĐ đối với Fe^{3+}:

$$C_{Fe^{3+}} = C_1 = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + [FeCH_3COO^{2+}] + [Fe(CH_3COO)_2^+]$$

BTNĐ đối với ion CH_3COO^-:

$$C_{CH_3COO^-} = 3C_1 = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] + [FeCHOO^{2+}] + 2[Fe(CH_3COO)_2^+]$$

BTĐT :

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 4[Fe(OH)_2^{4+}] + 2[FeCH_3COO^{2+}] + [Fe(CH_3COO)_2^+] - [OH^-] - [CH_3COO^-] = 0$$

I.2.33. Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với hỗn hợp gồm $Ca(NO_3)_2$ 0,016 M và NaF 0,054 M.

Lời giải: $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$

0,016

0,016 0,032

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$

0,054

– 0,054 0,054


$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+$


$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$


$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons CaF_2\downarrow$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

BTNĐ: $C_{Ca^{2+}} = 0{,}016 = [Ca^{2+}] + [CaOH^+] + m$

$C_F = 0{,}054 = [F^-] + [HF] + 2m$

m là số *mol* CaF_2 có trong 1 *lit* hỗn hợp phản ứng

BTĐT: $2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [Na^+] + [H^+] - [OH^-] - [F^-] - [NO_3^-] = 0$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

1.2.34. Cho biết nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của các cấu tử trong các hỗn hợp sau:

a) Trộn 20,00 *ml* NaOH 0,100 *M* với 30,00 *ml* HCl 0,080 *M*.

b) Hòa tan 4,00 *g* NaOH trong 100,00 *ml* HCl 1,010 *M*.

Trả lời:

a) $C^0_{NaOH} = 0{,}040\ M$; $C^0_{HCl} = 0{,}048\ M$

$[Na^+] = 0{,}040\ M$; $[Cl^-] = 0{,}048\ M$; $[H^+] = 8{,}0.10^{-3}\ M$ (coi sự phân li của nước là không đáng kể).

b) $C^0_{NaOH} = 1{,}00\ M$; $C^0_{HCl} = 1{,}010\ M$

$[Na^+] = 1{,}00\ M$; $[Cl^-] = 1{,}010\ M$; $[H^+] = 0{,}010\ M$ (coi sự phân li của nước là không đáng kể).

1.2.35. Cho biết nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các cấu tử trong hỗn hợp thu được khi trộn 40,00 *ml* HCl 0,010 *M* với 60,00 *ml* $AgNO_3$ 0,0050 *M* (coi AgCl tan không đáng kể).

Trả lời: $C^0_{HCl} = 4{,}0.10^{-3}\ M$; $C^0_{AgNO_3} = 3{,}0.10^{-3}\ M$

$[H^+] = 4{,}0.10^{-3}\ M$; $[Cl^-] = 1{,}0.10^{-3}\ M$; $[NO_3^-] = 3{,}0.10^{-3}\ M$

(coi sự phân li của nước là không đáng kể).

I.2.36. Trộn 10,00 *ml* KI 0,360 *M* với 5,00 *ml* $KMnO_4$ 0,225 *M* và $HClO_4$ 1,200 *M*. Tính nồng độ ban đầu, nồng độ cân bằng của các cấu tử trong hỗn hợp. Trong dung dịch chỉ xảy ra phản ứng:



$$2MnO_4^- + 15I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O.$$

Các cân bằng khác là không đáng kể.

Trả lời:

$C^0_{KMnO_4} = C^0_{MnO_4^-} = 7{,}5.10^{-2}M$; $C^0_{I^-} = 0{,}24\,M$; $C_{K^+} = [K^+] = 0{,}315\,M$;

$C^0_{ClO_4^-} = [ClO_4^-] = 0{,}400\,M$; $C^0_{H^+} = 0{,}400\,M$; $[MnO_4^-] = C_{MnO_4^-} = 0{,}043\,M$

$[H^+] = C_{H^+} = 0{,}144\,M$; $[I_3^-] = C_{I_3^-} = 0{,}080\,M$; $[Mn^{2+}] = C_{Mn^{2+}} = 0{,}032\,M$.

I.2.37. Tính số *ml* dung dịch NH_3 6,75% (d = 0,975 *g/ml*) cần lấy để pha chế được 1,00 *lit* dung dịch NH_3 0,50 *M*.

Trả lời: 129,15 *ml*.

I.2.38. Tính số *ml* dung dịch KOH 10% (d = 1,09 *g/ml*) cần cho vào 1,00 *lit* nước để thu được dung dịch KOH 0,350 *M*.

Trả lời: 219,2 *ml*.

I.2.39. Tính số *ml* dung dịch $HClO_4$ 10 *M* cần lấy để khi thêm vào 500 *ml* nước thì được dung dịch $HClO_4$ 6% (d = 1,034 *g/ml*).

Trả lời: 33 *ml*.

I.2.40. a) Tính số *gam* nước có trong 100 *ml* H_2SO_4 95% (d = 1,834 *g/ml*).

b) Sau một thời gian để tiếp xúc với không khí ẩm khối lượng của dung dịch axit này tăng lên 15%. Tính nồng độ % của axit sau khi hút ẩm.

Trả lời: a) 9,17 *g*; b) 82,6%.

I.2.41. Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với các cấu tử trong dung dịch nước bão hòa CO_2 (độ tan của CO_2 là $L\ mol/l$).

Trả lời: $L = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]$

$$[H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] = 0$$

★**I.2.42.** Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với các dung dịch:

a) H_3PO_4 $C\ M$

b) Na_3PO_4 $C\ M$

c) Na_2HPO_4 $C_1\ M$ và KH_2PO_4 $C_2\ M$.

Hướng dẫn giải:

Trong cả 3 trường hợp đều có mặt các cấu tử thành phần của H_3PO_4 (H_3PO_4; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-}; PO_4^{3-}).

★**I.2.43.** Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với dung dịch bão hòa HgS (có Hg^{2+}; S^{2-}; $HgOH^+$, $Hg(OH)_2$, HS^-, H_2S, $Hg(HS)_2$, HgS_2^{2-}, H^+, OH^-).

Hướng dẫn giải: Gọi độ tan của HgS là $S\ mol/l$. Viết biểu thức định luật BTNĐ đối với S biểu diễn qua Hg^{2+} và S^{2-}.

I.2.44. Trộn một thể tích bằng nhau dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ $1{,}00.10^{-3}\ M$ và NH_3 1 M. Viết biểu thức định luật BTNĐ và BTĐT đối với các cấu tử trong hỗn hợp (có mặt Cu^{2+}, $CuNH_3^{2+}$, $Cu(NH_3)_2^{2+}$, $Cu(NH_3)_3^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cu(NH_3)_5^{2+}$, $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$, NH_3, NH_4^+, ClO_4^-, H^+, OH^-).

★**I.2.45.** Trộn 2,00 *ml* dung dịch $CaCl_2$ 0,0100 M với 3,00 *ml* dung dịch Na_2HPO_4 0,010 M. Có kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ xuất hiện. Viết biểu thức BTNĐ và BTĐT đối với các cấu tử trong hỗn hợp.

Hướng dẫn giải: Có thể viết định luật BTNĐ đối với Ca^{2+} và HPO_4^{2-}, có kể đến số mol $Ca_3(PO_4)_2$ đã bị kết tủa trong 1 *lit* dung dịch.

2.3. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG (ĐLTDKL)

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

- Đối với cân bằng: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad K_{(a)}$

$$K_{(a)} = \frac{(C)^c.(D)^d}{(A)^a.(B)^b}$$

(i): chỉ hoạt độ của chất i; $K_{(a)}$: hằng số cân bằng nhiệt động;

(i) = [i].f_i; f_i là hệ số hoạt độ của i.

- Quy ước trạng thái tiêu chuẩn:

– Trong các dung dịch loãng hoạt độ của các phân tử dung môi bằng 1.

– Hoạt độ của các chất rắn nguyên chất hoặc các chất lỏng nguyên chất ở trạng thái cân bằng với dung dịch có hoạt độ bằng đơn vị.

– Hoạt độ của các chất khí ở trạng thái cân bằng với dung dịch bằng áp suất riêng phần của khí.

– Trong các dung dịch vô cùng loãng, hoạt độ của các ion và của các phân tử chất tan đều bằng nồng độ cân bằng.

- Trong các dung dịch không quá loãng có thể đánh giá gần đúng hệ số hoạt độ của các ion theo phương trình Đơbai–Hucken (DH) hoặc phương trình Đêvit:

Phương trình DH: $\lg f_i = -0,5\, Z_i^2 \sqrt{I}$ (lực ion $I < 1.10^{-3}$)

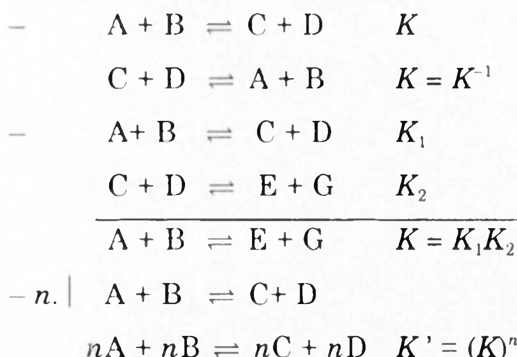
Phương trình Đêvit: $\lg f_i = -0,5 Z_i^2 . \left(\dfrac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right)$ (ở lực ion cao hơn)

$I = 0,5\ \Sigma[i]\, Z_i^2$ $\qquad$ (Z_i điện tích của ion i).

- Đối với các phép tính gần đúng thì có thể coi các giá trị hệ số hoạt độ đều bằng 1 và hằng số cân bằng nhiệt động $K_{(a)}$ được coi như là hằng số cân bằng nồng độ K:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

• Có thể đánh giá hằng số cân bằng của các quá trình phức tạp bằng cách tổ hợp các cân bằng đơn giản đã biết:



– $A + B \rightleftharpoons C + D \qquad K$

$C + D \rightleftharpoons A + B \qquad K = K^{-1}$

– $A + B \rightleftharpoons C + D \qquad K_1$

$C + D \rightleftharpoons E + G \qquad K_2$

$A + B \rightleftharpoons E + G \qquad K = K_1K_2$

– $n.$ | $A + B \rightleftharpoons C + D$

$nA + nB \rightleftharpoons nC + nD \qquad K' = (K)^n$

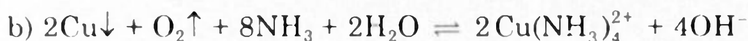
• Cân bằng càng chuyển dịch mạnh sang phải nếu K càng lớn. Khi thay đổi nồng độ hoặc áp suất riêng phần (của chất khí) tham gia cân bằng thì phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều ngược với sự thay đổi đó: chuyển dịch sang phải nếu tăng nồng độ chất phản ứng hoặc giảm nồng độ chất cuối hoặc ngược lại, cân bằng sẽ chuyển dịch sang trái nếu tăng nồng độ chất cuối hoặc giảm nồng độ chất đầu.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

I.2.46. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng (ĐLTDKL) cho các cân bằng sau (biểu diễn theo $K_{(a)}$ và K'):



a) $Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$



b) $2Cu\downarrow + O_2\uparrow + 8NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 4OH^-$

Lời giải:

a) $\dfrac{(NH_4^+)^2(Zn(OH)_2)}{(Zn^{2+})(NH_3)^2(H_2O)^2} = K_{(a)}$

Coi $(Zn(OH)_2) = 1$ (chất rắn, được coi là nguyên chất); $(H_2O) = 1$ (dung môi, trong dung dịch loãng). Vì vậy:

$$\frac{(NH_4^+)^2}{(Zn^{2+})(NH_3)^2} = K_{(a)}$$

$$\frac{[NH_4^+]^2 . f^2_{NH_4^+}}{[Zn^{2+}][NH_3]^2 f_{Zn^{2+}} . f^2_{NH_3}} = K_{(a)}$$

Ở lực ion thấp, coi gần đúng $f_i = 1$, lúc đó

$$\frac{[NH_4^+]^2}{[Zn^{2+}][NH_3]^2} = K^c = K_{(a)}$$

b) $$\frac{(Cu(NH_3)_4^{2+})^2(OH^-)^4}{(Cu)^2 P_{O_2} (NH_3)^8(H_2O)^2} = K_{(a)}$$

$$\frac{[(Cu(NH_3)_4^{2+}]^2 f^2_{Cu(NH_3)_4^{2+}} [OH^-]^4 f^4_{OH^-}}{P_{O_2}[NH_3]^8 f^8_{NH_3}} = K_{(a)}$$

Coi (Cu) = 1 (chất rắn); (H_2O) = 1 (dung môi)

Nếu coi $f_i = 1$ thì

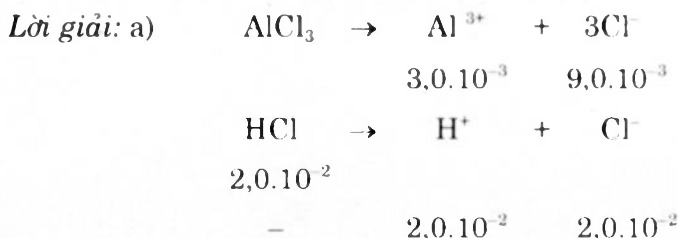
$$\frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]^2[OH^-]^4}{P_{O_2}[NH_3]^8} = K^c = K_{(a)}$$

I.2.47. Tính lực ion của các dung dịch:

a) $AlCl_3$ $3{,}0.10^{-3}$ *M*; HCl $2{,}0.10^{-2}$ *M*.

b) $NaNO_3$ 0,010 *M;* NaOH 0,020 *M*; $HClO_4$ 0,010 *M*.

Lời giải: a)



$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$

$3{,}0.10^{-3}$ $9{,}0.10^{-3}$

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$2{,}0.10^{-2}$

– $2{,}0.10^{-2}$ $2{,}0.10^{-2}$

Lực ion $I = 0{,}5.([Al^{3+}].3^2 + [Cl^-].1^2 + [H^+].1^2 + [OH^-].1^2)$

$I = 0{,}5.(3.10^{-3}.9 + 2{,}9.10^{-2} + 2.10^{-2}) = 0{,}038$

$([OH^-] << [H^+])$

b) 
$NaOH + HClO_4 \rightarrow NaClO_4 + H_2O$

0,020 0,010

0,010 – 0,010


$NaClO_4 \rightarrow Na^+ + ClO_4^-$

0,010

– 0,010 0,010


$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0,010 0,010

– 0,020 0,010


$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$

0,010 0,020

– 0,030 0,010

$I = 0{,}5.([Na^+].1^2 + [OH^-].1^2 + [NO_3^-].1^2 + [ClO_4^-].1^2 + [H^+].1^2)$

$= 0{,}5.(0{,}030 + 0{,}010 + 0{,}010 + 0{,}010) = 0{,}030$

$([H^+] << [OH^-])$

★**I.2.48.** Tính hệ số hoạt độ của ion OH^- và Na^+ trong dung dịch NaOH $1{,}0.10^{-3}$ *M*.

Lời giải:

$I = 0{,}5.([Na^+] + [OH^-]) = 1{,}0.10^{-3} M$ (coi $[H^+] << [OH^-]$).

$\lg f_{Na^+} = \lg f_{OH^-} = -0{,}5.\sqrt{1{,}0.10^{-3}} = -0{,}0158$

$\rightarrow f_{Na^+} = f_{OH^-} = 0{,}96.$

★**I.2.49.** Tính hệ số hoạt độ của ion Al^{3+} và H^+ trong dung dịch a) bài tập **I.2.47**.

Lời giải: Lực ion $I = 0{,}038$. Áp dụng phương trình tính hệ số hoạt độ $\lg f_i = -0{,}5.Z_i^2\left(\dfrac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I\right)$ ta có:

$$\lg f_{H^+} = -0{,}5.1^2.\left(\frac{\sqrt{0{,}038}}{1+\sqrt{0{,}038}} - 0{,}2.0{,}038\right) = -0{,}078$$

$$\rightarrow f_{H^+} = 0{,}84$$

$$\lg f_{Al^{3+}} = -0{,}5.3^2.\left(\frac{\sqrt{0{,}038}}{1+\sqrt{0{,}038}} - 0{,}2.0{,}038\right) = -0{,}702$$

(Hoặc $\lg f_{Al^{3+}} = 3^2 \lg f_{H^+} = -0{,}078.9 = -0{,}702$)

$f_{Al^{3+}} = 0{,}20.$

★**I.2.50**. Cho biết hằng số phân li nhiệt động $K_{(a)}$ của axit HA là $1{,}05.10^{-7}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0{,}0010$.



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_{(a)}$$

$$K_{(a)} = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} = K^c \frac{f_{H^+}.f_{A^-}}{f_{HA}}$$

coi $f_{HA} = 1$ (phân tử không tích điện)

$f_{H^+} = f_{A^-} = 0{,}96$ (xem ví dụ **I.2.48**)

vậy $K^c = 1{,}05.10^{-7}.(0{,}96)^{-2} = 1{,}14.10^{-7}$.

★**I.2.51.** Cho biết hằng số cân bằng nhiệt động của phản ứng phân li của axit fomic $K_{(a)} = 10^{-3,75}$. Tính hằng số phân li nồng độ ở lực ion $I = 0{,}10$.



Lời giải: $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^- \qquad K_{(a)}$

$$K_{(a)} = \frac{(H^+)(HCOO^-)}{(HCOOH)} = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}.\frac{f_{H^+}.f_{HCOO^-}}{f_{HCOOH}} = 10^{-3,75}$$

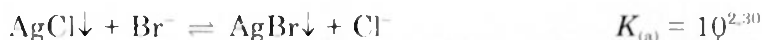
coi $f_{HCOOH} = 1{,}0$ (phân tử không điện li, ở lực ion thấp)

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{HCOO^-} = -0{,}5\left(\frac{\sqrt{0{,}10}}{1+\sqrt{0{,}10}} - 0{,}2.0{,}10\right) = -0{,}110$$

$$\rightarrow f_{H^+} = f_{HCOO^-} = f_1 = 0{,}91$$

$$K^c = K_a\,(f_1^{-2}) = 10^{-3,75}.(0{,}91)^{-2} = 2{,}15.10^{-4}\,M.$$

★I.2.52. Cho cân bằng


$$AgCl\downarrow + Br^- \rightleftharpoons AgBr\downarrow + Cl^- \qquad K_{(a)} = 10^{2,30}$$

Tỉ số nồng độ $[Cl^-]/[Br^-]$ có phụ thuộc lực ion của dung dịch hay không? (Coi hệ số hoạt độ các ion chỉ phụ thuộc lực ion).

Lời giải: $$\frac{(AgBr\downarrow)(Cl^-)}{(AgCl\downarrow)(Br^-)} = K_{(a)}$$

$$(AgBr\downarrow) = (AgCl\downarrow) = 1 \text{ (chất rắn)} \rightarrow \frac{(Cl^-)}{(Br^-)} = \frac{[Cl^-]f_{Cl^-}}{[Br^-]f_{Br^-}} = K_{(a)}$$

Bởi vì hệ số hoạt độ chỉ phụ thuộc lực ion nên ở lực ion bất kì ta đều có

$f_{Cl^-} = f_{Br^-} \rightarrow \dfrac{[Cl^-]}{[Br^-]} = K_{(a)}$ không phụ thuộc I.

I.2.53. Cho các cân bằng:


$$ZnS\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \qquad K_s = 10^{-21,6} \qquad (1)$$


$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76} \qquad (2)$$


$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 10^{-7,02} \qquad (3)$$


$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,9} \qquad (4)$$


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,0.10^{-14} \qquad (5)$$

Tính K của các phản ứng:


a) $ZnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S$


b) $2CH_3COOH + S^{2-} \rightleftharpoons 2CH_3COO^- + H_2S$


c) $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$

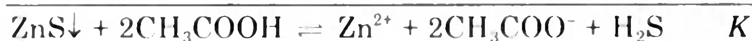
Lời giải:


a) $ZnS\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-} \qquad K_s = 10^{-21,6}$

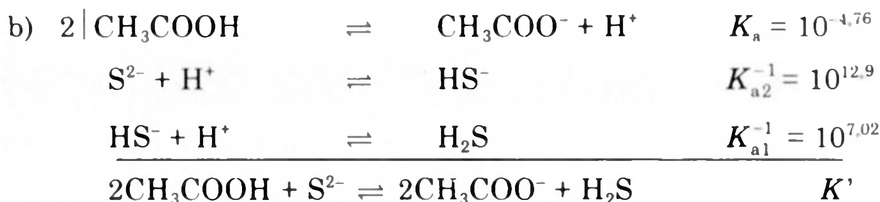

$2\,|\,CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76}$


$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{12,9}$


$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02}$


$ZnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2S \qquad K$

$$K = K_s K_a^2 K_{a1}^{-1} K_{a2}^{-1} = 10^{-21,5}.(10^{-4,76})^2.10^{7,02}.10^{12,9} = 10^{-11,18}$$



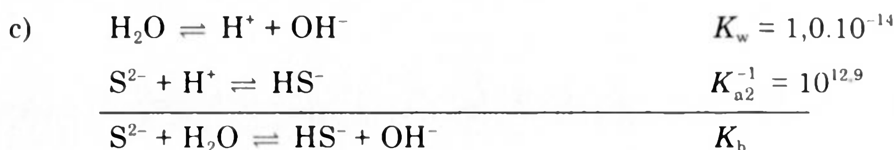
b) $2\,|\,CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,76}$

$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{12,9}$

$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02}$

$2CH_3COOH + S^{2-} \rightleftharpoons 2CH_3COO^- + H_2S \qquad K'$

$K' = K_a^2 K_{a2}^{-1} K_{a1}^{-1} = (10^{-4,76})^2.10^{7,02}.10^{12,9} = 10^{10,4}.$



c) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,0.10^{-14}$

$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{12,9}$

$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_b$

$K_b = K_w.\ K_{a2}^{-1} = 1,0.10^{-14}.10^{12,9} = 10^{-1,1}.$

I.2.54. Cho các cân bằng:



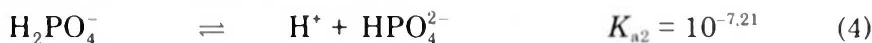
$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K'_{a1} = 10^{-1,76} \qquad (1)$



$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad K'_{a2} = 10^{-7,21} \qquad (2)$



$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-2,15} \qquad (3)$



$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-7,21} \qquad (4)$



$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-12,32} \qquad (5)$

Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:

a) SO_2 phản ứng với dung dịch Na_2HPO_4 tạo thành NaH_2PO_4 và $NaHSO_3$.

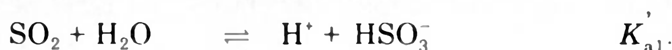
b) SO_2 phản ứng với Na_3PO_4 tạo thành Na_2SO_3 và Na_2HPO_4.

c) SO_2 với NaOH tạo thành Na_2SO_3.

Lời giải:



a) $Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$



$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K'_{a1}.$

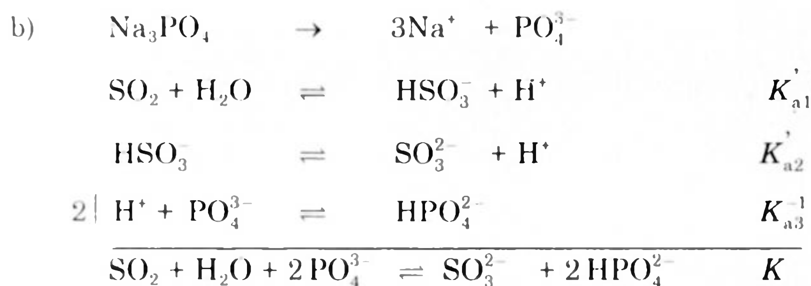


$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- \qquad K_{a2}^{-1}$



$SO_2 + HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_2PO_4^- \qquad K$

$K = K'_{a1}.\ K_{a2}^{-1} = 10^{-1,76}.10^{7,21} = 10^{5,45}.$



b) $Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$

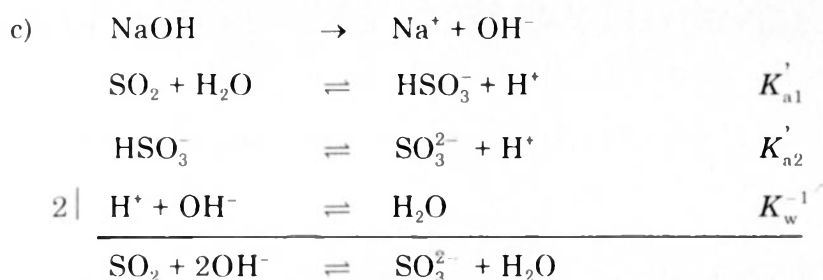
$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K'_{a1}$

$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad K'_{a2}$

$2|\ H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \qquad K_{a3}^{-1}$

$SO_2 + H_2O + 2PO_4^{3-} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2HPO_4^{2-} \qquad K$

$K = K'_{a1} . K'_{a2} . K_{a3}^{-2} = 10^{-1,76}.10^{-7,21}.(10^{12,32})^2 = 10^{15,67}$



c) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \qquad K'_{a1}$

$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \qquad K'_{a2}$

$2|\ H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad K_w^{-1}$

$SO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$

$K = K'_{a1}\ K'_{a2} . K_w^{-2} = 10^{-1,76}.10^{-7,21}.10^{28} = 10^{19,03}$.

I.2.55. Cho các cân bằng:



$CuCl\downarrow \rightleftharpoons Cu^+ + Cl^- \qquad \lg K_s = -6,73 \qquad (1)$



$CuCl\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad \lg K_2 = -1,12 \qquad (2)$



$CuCl\downarrow + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-} \qquad \lg K_3 = -1,47 \qquad (3)$

Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



a) $Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad \beta_2$



b) $Cu^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-} \qquad \beta_3$

Lời giải:



a) $Cu^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl\downarrow \qquad \lg K_s^{-1} = 6,73$

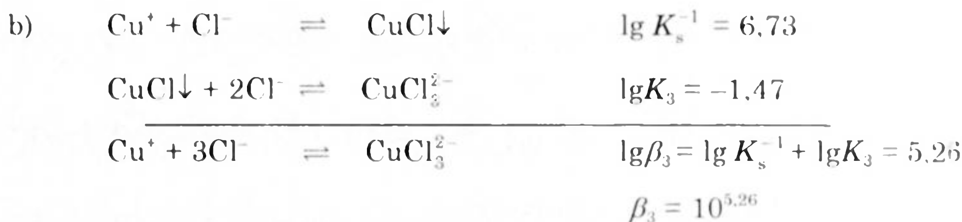


$CuCl\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad \lg K_2 = -1,12$



$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad \lg\beta_2 = \lg K_s^{-1} + \lg K_2 = 5,61$

$\beta_2 = 10^{5,61}$



b) $Cu^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl\downarrow \qquad \lg K_s^{-1} = 6,73$

$CuCl\downarrow + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-} \qquad \lg K_3 = -1,47$

$Cu^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-} \qquad \lg\beta_3 = \lg K_s^{-1} + \lg K_3 = 5,26$

$\beta_3 = 10^{5,26}$

1.2.56. Ở 25^0C có xảy ra phản ứng:



$$5PbO_2\downarrow + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Ở trạng thái cân bằng trong 1 *lit* dung dịch có: 2,5 *g* PbO_2; 0,025 *mol* Mn^{2+}; 0,5 *mol* H^+; $1,2.10^{-3}$ *mol* MnO_4^- và $2,7.10^{-2}$ *mol* Pb^{2+}.

Mô tả các ảnh hưởng tới nồng độ của ion MnO_4^- nếu khi thêm các chất sau đây vào hỗn hợp phản ứng:

a) Thêm một lượng ít muối $Pb(NO_3)_2$;

b) Một lượng ít $NaHCO_3$;

c) Vài giọt CH_3COOH đặc;

d) Thêm 1 *gam* PbO_2;

e) Vài giọt HCl.

Lời giải:

a) Pb^{2+} là chất tạo thành trong phản ứng, việc thêm Pb^{2+} làm cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch và nồng độ của MnO_4^- giảm.

b) Thêm $NaHCO_3$ sẽ có phản ứng $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$ làm giảm $[H^+]$ và cân bằng chuyển dịch sang trái, gây ra sự giảm nồng độ MnO_4^-.

c) CH_3COOH là một axit yếu, trong dung dịch lại có H^+ dư (0,5 *M*), nên lượng H^+ phân li ra sẽ không lớn, do đó ít ảnh hưởng đến cân bằng, nồng độ MnO_4^- tăng không đáng kể.

d) PbO_2 đã có dư trong hỗn hợp phản ứng, hoạt độ của PbO_2 luôn bằng 1, việc thêm PbO_2 không ảnh hưởng đến cân bằng, do đó nồng độ MnO_4^- không thay đổi.

e) Thêm HCl sẽ có phản ứng phụ:



$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

làm giảm mạnh nồng độ MnO_4^-.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.2.57. Viết biểu thức ĐLTDKL (biểu diễn qua $K_{(a)}$ và K^c) đối với các cân bằng sau:



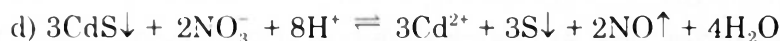
a) $Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4\downarrow + 2H^+$



b) $Ag(NH_3)_2^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow + 2NH_3$



c) $2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$



d) $3CdS\downarrow + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cd^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$



e) $2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$



g) $CO_2\uparrow + AlO_2^- + 2H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + HCO_3^-$

★**I.2.58.** Tính lực ion của các dung dịch:

a) $HClO_4$ 0,005 *M* và HCl 0,020 *M*.

b) $HClO_4$ 0,020 *M*; $LiClO_4$ 0,050 *M*; $Cu(ClO_4)_2$ 0,030 *M*.

Trả lời: a) 0,023; b) 0,16.

★**I.2.59.** Tính hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch $HClO_4$ 0,0010 *M*.

Trả lời: $9{,}6.10^{-4}$ *M*.

★**I.2.60.** Tính hoạt độ của ion OH^- trong dung dịch NaOH 0,100 *M* và Na_2SO_4 0,050 *M*.

Trả lời: 0,0716 *M*.

★**I.2.61.** Tính hoạt độ của ion OH^- trong dung dịch NaOH $4{,}0.10^{-4}$ *M* và NaCl $5{,}0.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: $3{,}86.10^{-4}$ *M*.

★**I.2.62.** Tích số tan nhiệt động K_s của AgCl ở 29°C là $1,78.10^{-10}$. Hãy tính tích số tan nồng độ ở lực ion 0,04.



Hướng dẫn giải: $AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad K_s$

Biểu thức tích số tan: $(Ag^+)(Cl^-) = K_s$

Để chuyển sang tích số tan nồng độ phải tính hệ số hoạt độ các ion theo phương trình Đê–vit.

Trả lời: $K_s^c = 2,57.10^{-10}$.

★**I.2.63.** Khi lắc kết tủa $BaSO_4$ với dung dịch Na_2CO_3 thì xảy ra phản ứng:



$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \quad K = 10^{-1,66}$$

Hoạt độ của $BaSO_4$ và $BaCO_3$ được coi bằng 1 và không phụ thuộc lực ion. Giả thiết rằng phản ứng trên được thực hiện trong cùng điều kiện như nhau nhưng trong hai dung dịch có lực ion khác nhau bằng cách thêm muối trơ NaCl để điều chỉnh lực ion.

So sánh tỉ số hoạt độ $(SO_4^{2-}) / (CO_3^{2-})$ đối với hai dung dịch.

Trả lời: Không thay đổi theo lực ion.

★**I.2.64**. Tính nồng độ ion H^+ trong dung dịch HCl có pH = 3,80 và lực ion của dung dịch $I = 0,0010$; (pH = $-\lg(H^+)$).

Trả lời: $1,65.10^{-4}M$.

I.2.65. Cho các cân bằng:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = 1,0.10^{-14}$$



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25}$$



$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-4,27}$$

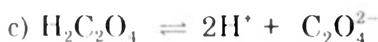
Tính hằng số cân bằng của các quá trình:



a) $C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$



b) $HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$



c) $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$

Trả lời: a) $10^{-9,73}$; b) $10^{-12,75}$; c) $10^{-5,52}$.

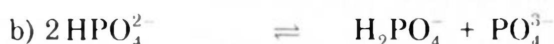
1.2.66. Cho biết $pK_a = -\lg K_a$ của H_3PO_4 là: $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$;

$pK_{a3} = 12,32$; $pK_w = -\lg K_w = 14,00$.

Tính logarit hằng số cân bằng của các phản ứng:



a) $H_3PO_4 + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$



b) $2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + PO_4^{3-}$



c) $PO_4^{3-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + 2OH^-$



d) $H_3PO_4 \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 3H^+$

Trả lời: a) 10,17; b) –5,11; c) –8,47; d) –21,68.

1.2.67. Cho các cân bằng:



$Bi_2S_3\downarrow \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$ $\qquad K_s = 10^{-97,0}$



$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\qquad K_{a1} = 10^{-7,02}$



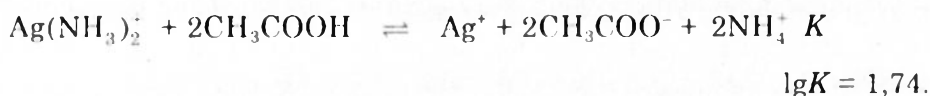
$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\qquad K_{a2} = 10^{-12,9}$



Tính lg$K$ của phản ứng: $Bi_2S_3\downarrow + 6H^+ \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3H_2S$ $\qquad K$

Trả lời: –37,24.

1.2.68. Cho logarit hằng số cân bằng của phản ứng:



$Ag(NH_3)_2^+ + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ag^+ + 2CH_3COO^- + 2NH_4^+$ $\quad K$

$\lg K = 1,74$.



Cho biết $\quad Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $\qquad \lg k_1 = 3,32$



$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\qquad \lg k_2 = 3,92$



$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\qquad pK_a = 9,24$

Tính $pK_a = -\lg K_a$ của CH_3COOH.

Trả lời: 4,76.

I.2.69. Cho biết ion Ag^+ tạo được phức chất với ion CN^-:



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \lg\beta_2 = 21.1$$

Hãy dự đoán các ảnh hưởng tới nồng độ của phức chất $Ag(CN)_2^-$ trong các trường hợp sau đây:

a) Thêm ít $AgNO_3$ vào hỗn hợp phản ứng.

b) Thêm vài giọt HNO_3 vào dung dịch.

c) Thêm NH_3 vào dung dịch.

Trả lời: a) Nồng độ $Ag(CN)_2^-$ tăng; b) Nồng độ $Ag(CN)_2^-$ giảm rõ; c) Nồng độ $Ag(CN)_2^-$ giảm không đáng kể.

§I.3. ĐÁNH GIÁ GẦN ĐÚNG THÀNH PHẦN CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Nguyên tắc chung:

– Mô tả đầy đủ các cân bằng có thể xảy ra.

– So sánh các hằng số cân bằng, nồng độ của các cấu tử để loại bỏ các cân bằng phụ.

– Trong trường hợp đơn giản khi hệ chỉ có một cân bằng duy nhất thì có thể đánh giá gần đúng chiều hướng phản ứng dựa vào hằng số cân bằng K. Phản ứng xảy ra mạnh theo chiều thuận nếu K càng lớn và ngược lại. Trong trường hợp cần thiết có thể đánh giá định lượng bằng cách đánh giá nồng độ cân bằng của các chất phản ứng dựa vào biểu thức ĐLTDKL.

– Nếu hệ có một số cân bằng xảy ra đồng thời thì phải thiết lập phương trình liên hệ giữa đại lượng cần xác định với các dữ kiện đã cho dựa vào việc tổ hợp các biểu thức định luật bảo toàn vật chất với các biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho các cân bằng.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

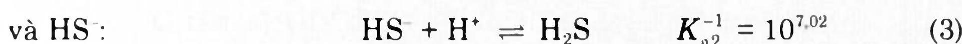
I.3.1. Đánh giá khả năng hoà tan của CuS trong HCl 1,0 *M*.

Lời giải:

Các quá trình có thể xảy ra:


Cân bằng tan của CuS : $CuS\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$ $K_s = 10^{-35,2}$ (1)

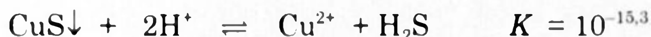

Cân bằng thu H^+ của S^{2-} : $S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$ $K_{a2}^{-1} = 10^{12,9}$ (2)


và HS^-: $HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$ $K_{a2}^{-1} = 10^{7,02}$ (3)

Tổ hợp (1), (2) và (3):


$$CuS\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2S \qquad K = K_s.K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1} = 10^{-15,3} \quad (4)$$

K rất bé, có thể dự đoán phản ứng xảy ra rất khó khăn. Để đánh giá định lượng cần áp dụng biểu thức ĐLTDKL cho cân bằng (4):


$$CuS\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2S \qquad K = 10^{-15,3}$$

C	1,0			x: toạ độ phản ứng
ΔC	$-2x$	x	x	
[ ]	$1,0 - 2x$	x	x	

ĐLTDKL: $$\frac{[Cu^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{x^2}{(1,0-2x)^2} = K = 10^{-15,3}$$

K rất bé nên có thể coi $x << 1,0$. Do đó:

$x = \sqrt{10^{-15,3}} = 1,0.10^{-7,6} << 1,0$

$[Cu^{2+}] = x = 2,5.10^{-8}$ *M* vô cùng bé.

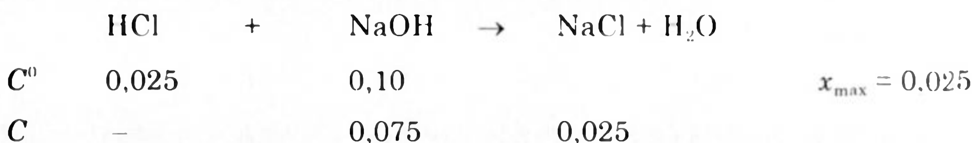
Vậy CuS hầu như không tan trong HCl 1,0 *M*.

I.3.2. Đánh giá các quá trình chủ yếu xảy ra khi thêm 1,0 *ml* NaOH 0,20 *M* vào 1,0 *ml* hỗn hợp gồm HCl 0,050 *M* và CH_3COOH 0,18 *M*. Đánh giá TPGH và tính nồng độ cân bằng của ion H^+.

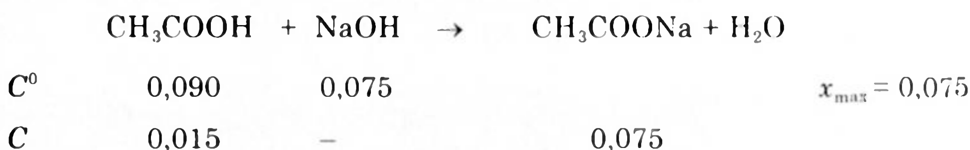
Lời giải:

$C^0_{NaOH} = \dfrac{0,20}{2} = 0,10\,M$; $C^0_{HCl} = \dfrac{0,050}{2} = 0,025\,M$; $C^0_{CH_3COOH} = 0,090\,M$

Các phản ứng lần lượt xảy ra:



	HCl +	NaOH →	NaCl + H_2O	
C^0	0,025	0,10		$x_{max} = 0,025$
C	–	0,075	0,025	



	CH_3COOH +	NaOH →	$CH_3COONa + H_2O$	
C^0	0,090	0,075		$x_{max} = 0,075$
C	0,015	–	0,075	

TPGH: CH_3COOH 0,015 M; CH_3COONa 0,075 M; NaCl 0,025 M



Mô tả cân bằng: $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

0,075



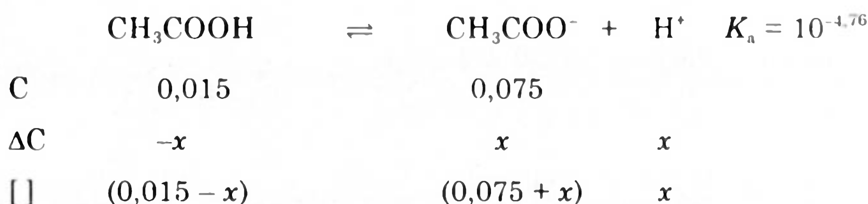
$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ $\quad K_a = 10^{-4,76}$ (1)



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 1,0.10^{-14}$ (2)

So sánh cân bằng (1) và (2): $K_a >> K_w$, vậy (1) là chủ yếu

Tính cân bằng theo (1):



	CH_3COOH ⇌	CH_3COO^- +	H^+	$K_a = 10^{-4,76}$
C	0,015	0,075		
ΔC	$-x$	x	x	
[ ]	$(0,015 - x)$	$(0,075 + x)$	x	

ĐLTDKL: $\dfrac{x(0,075+x)}{(0,015-x)} = 10^{-4,76}$

K_a bé, hệ có dư CH_3COO^-, có thể coi $x << 0,015$, vì vậy: $x = 10^{-5,46} << 0,015$ (thỏa mãn). Vậy: $[H^+] = 10^{-5,46} = 3,48.10^{-6}\,M$.

★**I.3.3.** Trong 1 *lit* dung dịch hỗn hợp $K_2Cr_2O_7$ 0,010 *M*; KBr 0,060 *M*; H_2SO_4 1,0 *M* và $Cr_2(SO_4)_3$ 0,0010 *M* có xảy ra phản ứng:



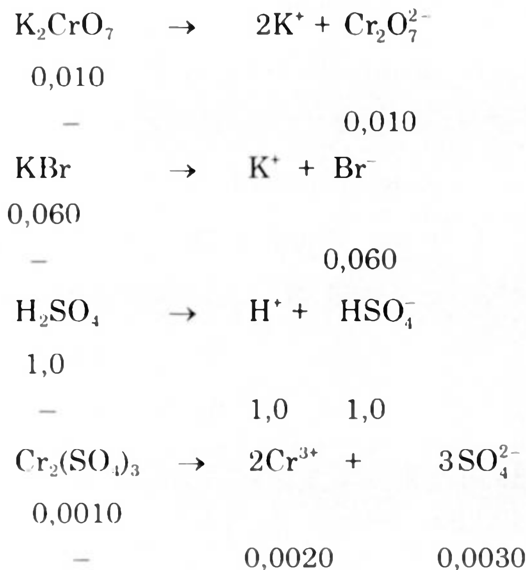
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Br_2 + 7H_2O \qquad (1)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng bằng $10^{26,4}$.

Đánh giá TPCB của hỗn hợp.

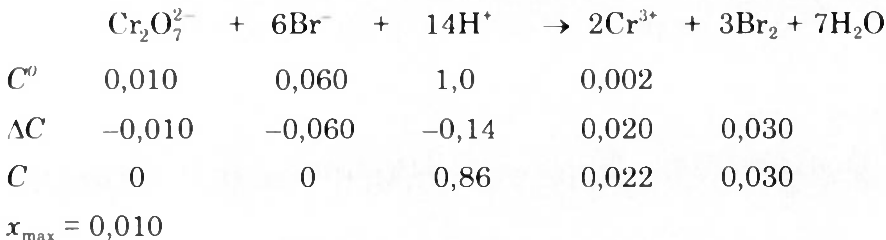
Lời giải:

Các quá trình xảy ra:



K_2CrO_7	$\rightarrow$	$2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$
0,010		
–		0,010
KBr	$\rightarrow$	$K^+ + Br^-$
0,060		
–		0,060
H_2SO_4	$\rightarrow$	$H^+ + HSO_4^-$
1,0		
–		1,0 1,0
$Cr_2(SO_4)_3$	$\rightarrow$	$2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-}$
0,0010		
–		0,0020 0,0030

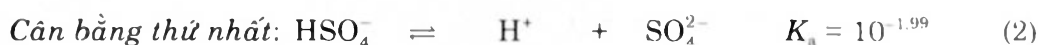
Quá trình chủ yếu xảy ra là quá trình (1) với *K* rất lớn được coi là xảy ra hoàn toàn. Cần xác định TPGH trước khi xác định thành phần cân bằng:



	$Cr_2O_7^{2-}$	+ $6Br^-$	+ $14H^+$	$\rightarrow 2Cr^{3+}$	+ $3Br_2$ + $7H_2O$
C^0	0,010	0,060	1,0	0,002	
ΔC	–0,010	–0,060	–0,14	0,020	0,030
C	0	0	0,86	0,022	0,030

x_{max} = 0,010

TPGH: Cr^{3+} 0,022 *M*; Br_2 0,030 *M*; H^+ 0,86 *M*; HSO_4^- 1,0 *M*; SO_4^{2-} 0,0030 *M*.



Cân bằng thứ nhất: $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ $\quad K_a = 10^{-1,99}$ (2)

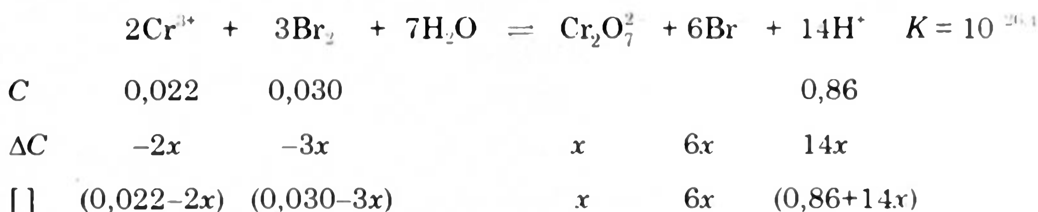
	HSO_4^-	H^+	SO_4^{2-}
C	1,0	0,86	0,0030
ΔC	$-x$	x	x
[ ]	$1,0 - x$	$(0,86 + x)$	$(0,0030 + x)$

ĐLTDKL: $$\frac{(0,86 + x)(0,0030 + x)}{(1,0 - x)} = 10^{-1,99}$$

Coi $x << 0,86$ ta tính được: $x = \dfrac{10^{-1,99} - 0,86.0,0030}{0,86} = 8,9.10^{-3} << 0,86$.

Vậy quá trình (2) không ảnh hưởng đến nồng độ H^+ có trong dung dịch, nghĩa là $C_{H^+} = 0,86\ M$.

Cân bằng thứ hai xảy ra theo chiều ngược với (1)



$$2Cr^{3+} + 3Br_2 + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- + 14H^+ \quad K = 10^{-26,4}$$

	$2Cr^{3+}$	$3Br_2$	$7H_2O$	$Cr_2O_7^{2-}$	$6Br^-$	$14H^+$
C	0,022	0,030				0,86
ΔC	$-2x$	$-3x$		x	$6x$	$14x$
[ ]	$(0,022-2x)$	$(0,030-3x)$		x	$6x$	$(0,86+14x)$

ĐLTDKL: $$\frac{x(6x)^6(0,86 + 14x)^{14}}{(0,022 - 2x)^2(0,030 - 3x)^3} = 10^{-26,4}$$

K rất bé, có thể coi $2x << 0,022$, $3x << 0,0030$ hay $x << 0,010$ (cũng vậy, $14x << 0,86$ hay $x << 0,061$). Ta tính ra x từ hệ thức đơn giản:

$$\frac{6^6.x^7.(0,86)^{14}}{(0,022)^2(0,030)^3} = 10^{-26,4} \quad \rightarrow \quad x = 3,7.10^{-6} << 0,010$$

Vậy $6x = 2,22.10^{-5}\ M$.

TPCB: $Cr_2O_7^{2-}$ $3,7.10^{-6}\ M$; Br^- $2,22.10^{-5}\ M$; H^+ 0,86 M; Cr^{3+} 0,022 M;

Br_2 0,030 M; HSO_4^- 1,0 M; SO_4^{2-} 0,0119 M.

★**I.3.4.** Trong dung dịch bão hoà của các kết tủa AgBr và AgSCN có các cân bằng sau:



$$AgBr\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_{s1} = 10^{-12,30} \qquad (1)$$



$$AgSCN\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \qquad K_{s2} = 10^{-12,0} \qquad (2)$$

Tính cân bằng trong dung dịch.

Lời giải: Cả hai cân bằng (1) và (2) đều tương đương nhau vì K gần nhau.

Áp dụng ĐLBTNĐ đối với Ag^+ ta có:

$$[Ag^+] = [Ag^+]_1 + [Ag^+]_2 = [Br^-] + [SCN^-] \qquad (3)$$

Từ (1) ta có: $[Ag^+]\,[Br^-] = K_{s1} \rightarrow [Ag^+]_1 = \dfrac{K_{s1}}{[Ag^+]}$ (4)

$$[Ag^+]\,[SCN^-] = K_{s2} \rightarrow [Ag^+]_2 = \frac{K_{s2}}{[Ag^+]} \qquad (5)$$

Tổ hợp (4) (5) với (3) ta rút ra:

$$[Ag^+] = \frac{K_{s1}}{[Ag^+]} + \frac{K_{s2}}{[Ag^+]} \quad \rightarrow \quad [Ag^+] = \sqrt{K_{s1} + K_{s2}} = 1,23.10^{-6}\,M$$

$$[Br^-] = \frac{K_{s1}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12,30}}{1,23.10^{-6}} = 4,07.10^{-7}\,M$$

$$[SCN^-] = \frac{K_{s2}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12,0}}{1,23.10^{-6}} = 8,13.10^{-7}\,M.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

I.3.5. Đánh giá khả năng hoà tan của AgI trong muối NH_4Cl. Cho:



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ \qquad \lg\beta_1 = 3,32$$



$$AgI\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + I^- \qquad \lg K_s = -16,0$$

Hướng dẫn giải: Đánh giá hằng số cân bằng của phản ứng:

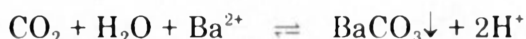


$$AgI\downarrow + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ + I^-$$

Trả lời: $\lg K = -12,68$.

I.3.6. Sục CO_2 vào dung dịch $BaCl_2$, có kết tủa $BaCO_3$ xuất hiện hay không?

Hướng dẫn giải: Tính K của phản ứng và kết luận:



$$CO_2 + H_2O + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow + 2H^+$$

Trả lời: $\lg K = -8{,}38$.

I.3.7. Trong dung dịch NH_4Cl 0,10 *M* có các cân bằng:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0.10^{-14} \qquad (1)$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \qquad K_a = 10^{-9{,}24} \qquad (2)$$

Hãy tính nồng độ ion H^+ trong dung dịch.

Trả lời: $7{,}59.10^{-6}$ *M*.

I.3.8. Trong dung dịch NH_3 0,050 *M* có các cân bằng:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0.10^{-14} \qquad (1)$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}74.10^{-5} \qquad (2)$$

Tính nồng độ cân bằng của ion OH^- trong dung dịch.

Trả lời: $9{,}24.10^{-4}$ *M*.

I.3.9. Khi cho bột Cu vào dung dịch $AgNO_3$ 0,010 *M* và $CuSO_4$ 0,0010 *M* thì xảy ra phản ứng:



$$Cu\downarrow + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag\downarrow \qquad \lg K = 15{,}6$$

Hãy tính nồng độ của các ion trong dung dịch.

Trả lời: Ag^+ $1{,}22.10^{-9}$ *M*; Cu^{2+} 0,0060 *M*.

★**I.3.10.** Trong hỗn hợp KBr 0,050 *M*, $KMnO_4$ 0,020 *M* và $HClO_4$ 1,0 *M* có xảy ra phản ứng:



$$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O \qquad K = 10^{74{,}3}$$

Tính nồng độ cân bằng của ion Br^- trong dung dịch.

Trả lời: $6{,}71.10^{-9}$ *M*.

I.3.11. Trong hỗn hợp Fe^{3+} 0,0010 *M*; Sn^{2+} 0,010 *M*; Fe^{2+} 1,00 *M* và H^{+} 1,00 *M* có phản ứng:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad K = 10^{20,84}$$

Tính nồng độ Fe^{3+} trong dung dịch.

Trả lời: $8,7.10^{-12}$ *M*.

I.3.12. Trong dung dịch bão hoà AgSCN trong NaCl 0,010 *M* có quá trình:



$$AgSCN\downarrow + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl\downarrow + SCN^{-}$$

Tính nồng độ cân bằng của SCN^{-} trong dung dịch.



Cho : $AgSCN\downarrow \rightleftharpoons Ag^{+} + SCN^{-} \qquad \lg K_{s1} = -11,96$



$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-} \qquad \lg K_{s2} = -10,00$

Trả lời: $1,085.10^{-4}$ *M*.

Chương II

CÂN BẰNG AXIT – BAZƠ

§II.1. CÁC AXIT – BAZƠ

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Theo (Arrhenius) Areniut, axit là những chất có khả năng phân li trong dung dịch thành cation hiđro (H^+), còn bazơ là những chất có khả năng phân li trong dung dịch thành anion hiđroxit (OH^-).

Theo Brönsted và Lowry (Bronstet và Lauri), axit là những chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là những chất có khả năng nhận proton.

Các chất điện li lưỡng tính là những chất vừa có tính axit (cho proton) vừa có tính bazơ (nhận proton).

Chỉ số hoạt độ ion hiđro (pH) đặc trưng cho tính axit – bazơ của dung dịch và bằng âm logarit của hoạt độ ion hiđro: $pH = -lg(H^+)$ hoặc $pH = -lg[H^+]$ (đối với các dung dịch loãng).

Trong dung dịch axit: $[H^+] > 1,00.10^{-7} M$; pH < 7,00; pOH > 7,00

Trong dung dịch bazơ: $[H^+] < 1,00.10^{-7} M$; pH > 7,00; pOH < 7,00

Trong môi trường trung tính: $[H^+] = [OH^-] = 1,00.10^{-7} M$; pH = 7,00.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.1.1. Giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của các chất sau:

a) Piriđin (C_5H_5N) b) HCOOH c) $NaNO_3$

d) $AlCl_3$ e) Nước vôi f) $Na_2C_2O_4$.

Lời giải:



a) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (1)



$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$ (2)

Theo thuyết Brönsted và Lowry thì axit là những chất có khả năng nhường proton, còn bazơ là những chất có khả năng thu proton. Trong dung dịch, piriđin có khả năng nhận proton của nước, do đó piriđin là một bazơ. Hay nói cách khác, dung dịch nước của piriđin có phản ứng bazơ.

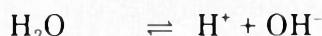
Từ (1) và (2) ta có: $[OH^-]_{dd} = [OH^-]_{nước} + [OH^-]_{piridin} > [OH^-]_{nước}$

Mà $[OH^-]_{nước} = [H^+]_{nước} = [H^+]_{dd}$

Như vậy $[OH^-]_{dd} > [H^+]_{dd}$, do đó dung dịch có môi trường bazơ.



b) $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$



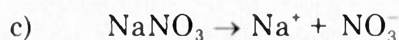
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Giải thích hoàn toàn tương tự theo Brönsted và Lowry thì dung dịch HCOOH có phản ứng axit do HCOOH có khả năng cho proton.

$[H^+]_{dd} = [H^+]_{HCOOH} + [H^+]_{nước} > [H^+]_{nước}$ $(= [OH^-]_{nước} = [OH^-]_{dd})$

$[H^+]_{dd} > [OH^-]_{dd}$

Vậy dung dịch HCOOH có tính axit.



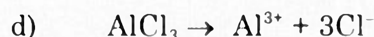
c) $NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$



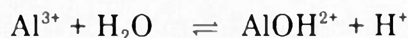
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$[H^+]_{dd} = [OH^-]_{dd}$

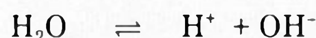
Vậy dung dịch $NaNO_3$ có môi trường trung tính.



d) $AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$

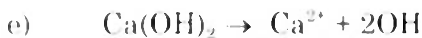


$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$[H^+]_{dd} > [OH^-]_{dd}$. Trong dung dịch $AlCl_3$ có môi trường axit.

e) 

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$[OH^-]_{dd} > [H^+]_{dd}$. Do đó dung dịch có môi trường bazơ.

f) 

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow 2Na^+ + C_2O_4^{2-}$$



$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^-$$



$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + OH^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Tương tự: $[OH^-]_{dd} > [H^+]_{dd}$. Vậy dung dịch $Na_2C_2O_4$ có môi trường bazơ.

II.1.2. So sánh pH của các dung dịch:



a) NH_4HSO_4 0,1 *M*



b) NH_4Cl 0,1 *M*



c) $(NH_4)_2S$ 0,05 *M*



d) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 0,05 *M*.

Lời giải:

a) 

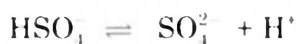
$$NH_4HSO_4 \rightarrow NH_4^+ + HSO_4^-$$



0,1 0,1



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$



$$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

b) 

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$



0,1 0,1



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

c) 

$$(NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4^+ + S^{2-}$$



0,1 0,05



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$



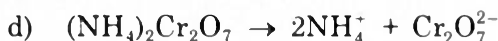
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$



d) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 2NH_4^+ + Cr_2O_7^{2-}$

0,1 0,05



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

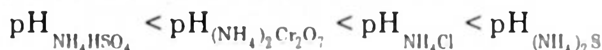


$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Trong cả bốn trường hợp đều có cân bằng cho proton của NH_4^+ (với nồng độ của NH_4^+ là giống nhau), do đó chỉ cần so sánh cân bằng cho nhận proton của các anion:

- HSO_4^- và $Cr_2O_7^{2-}$ đều cho proton, trong đó HSO_4^- phân li mạnh hơn.
- S^{2-} thu proton khá mạnh.
- Cl^- có phản ứng trung tính.

Vì vậy pH của dung dịch được sắp xếp theo thứ tự sau:



$$pH_{NH_4HSO_4} < pH_{(NH_4)_2Cr_2O_7} < pH_{NH_4Cl} < pH_{(NH_4)_2S}$$

II.1.3. Chứng minh tính lưỡng tính của các chất sau:

a) H_2O; b) C_2H_5OH; c) $Pb(OH)_2$; d) $Sn(OH)_2$.

Lời giải:

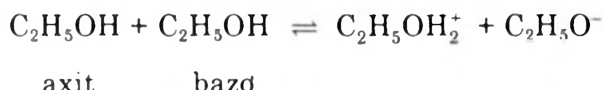


a) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

axit bazơ

Như vậy nước vừa là một axit yếu, vừa là một bazơ yếu.

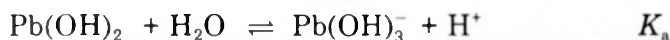
b) Tương tự đối với rượu etylic cũng vậy:



$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$

axit bazơ

c) $Pb(OH)_2$ thể hiện tính axit yếu:



$$Pb(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + H^+ \qquad K_a$$

Hoặc $Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbO_2^- + 2H^+$

$Pb(OH)_2$ thể hiện tính bazơ yếu:



$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^- \qquad K_{b1}$$



$$PbOH^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + OH^- \qquad K_{b2}$$

d) Tương tự $Sn(OH)_2$ có tính lưỡng tính:



$$Sn(OH)_2 \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^- \qquad \text{(tính bazơ)}$$



$$Sn(OH)_2 \rightleftharpoons SnO_2^{2-} + 2H^+ \qquad \text{(tính axit)}$$

II.1.4. Trộn 10,00 *ml* dung dịch CH_3COOH (kí hiệu là HAx) nồng độ 1,00 *M* với 10,00 *ml* NaOH 1,00 *M*. Hỗn hợp có pH gần đúng bằng bao nhiêu? (pH > 7, pH = 7 hay pH < 7)

Lời giải:

$$C_{NaOH} = C_{HAx} = \frac{1,00.10,00}{20,00} = 0,500\ M$$



Phản ứng: $HAx + NaOH \rightarrow NaAx + H_2O$

0,500 0,500

0,000 0,000 0,500

TPGH: NaAx 0,500 *M*.



Các quá trình: $NaAx \rightarrow Na^+ + Ax^-$

0,500



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



$$Ax^- + H_2O \rightleftharpoons HAx + OH^-$$

$[OH^-]_{dd} > [H^+]_{dd}$. Vậy dung dịch có phản ứng bazơ, pH lớn hơn 7.

II.1.5. Viết phương trình phản ứng xảy ra và xác định TPGH của hỗn hợp khi trộn H_2SO_4 $C_1 (mol/l)$ với Na_3PO_4 $C_2 (mol/l)$ trong các trường hợp sau:

a) $C_1 = C_2$ b) $C_1 = 2C_2$ c) $2C_1 = C_2$

d) $2C_1 > C_2 > C_1$ e) $2C_2 > C_1 > C_2$.

Lời giải:



$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$



$$C_1 \quad C_1$$



$$Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$$



$$C_2$$

a) $C_1 = C_2$



$$H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \qquad K_{a3}^{-1} = 10^{12,32} \text{ (rất lớn)}$$



$$C_1 \quad C_2$$



$$C_1$$



$$HSO_4^- + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2PO_4^- \quad K = 10^{-2}.10^{7,21} = 10^{5,21}$$

$$C_1 \qquad C_1$$

$$C_1 \qquad C_1$$

Vậy TPGH: $H_2PO_4^-$ $C_1 (mol/l)$; SO_4^{2-} $C_1 (mol/l)$.

b) $C_1 = 2C_2$



$$2H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- \qquad K_1 = 10^{12,32}.10^{7,21} = 10^{19,53}$$

$$C_1 \qquad C_2$$



$$C_2$$



$$HSO_4^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3PO_4 \quad K_2 = 10^{-2}.10^{2,15} = 10^{0,15}$$

K_2 nhỏ nên coi như phản ứng không xảy ra hoàn toàn.

Vậy TPGH: $H_2PO_4^-$ $C_2 (mol/l)$ và HSO_4^- $C_1 (mol/l)$.

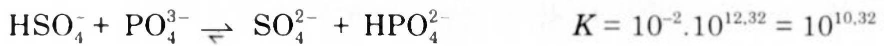
c) $2C_1 = C_2$



$$H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \qquad K_{a3}^{-1} = 10^{12,32} \text{ (rất lớn)}$$

$C_1 \quad 2C_1$

$\quad C_1 \quad\quad C_1$



$$HSO_4^- + PO_4^{3-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + HPO_4^{2-} \qquad K = 10^{-2}.10^{12,32} = 10^{10,32}$$

$C_1 \quad C_1 \quad\quad C_1$

$\quad\quad C_1 \quad 2C_1$

Vậy TPGH: SO_4^{2-} C_1 (mol/l); HPO_4^{2-} $2C_1 = C_2 (mol/l)$.

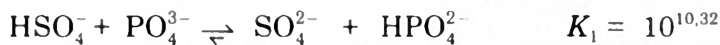
d) $2C_1 > C_2 > C_1$



Phản ứng: $H^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \qquad K_{a3}^{-1} = 10^{12,32}$

$C_1 \quad C_2$

$- \quad C_2 - C_1 \quad\quad C_1$



$$HSO_4^- + PO_4^{3-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + HPO_4^{2-} \qquad K_1 = 10^{10,32}$$

$C_1 \quad C_2 - C_1 \quad\quad C_1$

$2C_1 - C_2 \quad - \quad C_2 - C_1 \quad C_2$



$$HSO_4^- + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2PO_4^- \qquad K_2 = 10^{5,21}$$

$2C_1 - C_2 \quad C_2 \quad\quad C_2 - C_1$

$- \quad 2(C_2 - C_1) \quad C_1 \quad 2C_1 - C_2$

Vậy TPGH: HPO_4^{2-} $2(C_2 - C_1)$ mol/l; $H_2PO_4^-$ $2C_1 - C_2$ mol/l và SO_4^{2-} C_1 mol/l.

e) $2C_2 > C_1 > C_2$

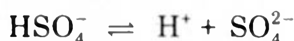
Xét các trường hợp tương tự có TPGH: HSO_4^- $2(C_1 - C_2)$ mol/l; SO_4^{2-} $2C_2 - C_1$ mol/l và $H_2PO_4^-$ C_2 mol/l.

II.1.6. Viết các phương trình phản ứng xảy ra, tính hằng số cân bằng của phản ứng (nếu có) và mô tả cân bằng trong dung dịch gồm các chất sau:


a) $H_2SO_4 + NH_4^+$; b) NaHS $C\ (mol/l)$ + HCl $C\ (mol/l)$.

Lời giải:


a) $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$


$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$


$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$

Trong hệ không xảy ra tương tác hóa học vì NH_4^+ và HSO_4^- đều là axit.


b) $NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$


$C \quad C$


$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$


$C \quad C$


Phản ứng: $HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$ $(K_{a1})^{-1} = 10^{7,02}$ (lớn)

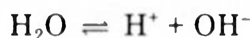

$C \quad C$


$- \quad - \quad C$


TPGH: H_2S $C\ (mol/l)$.


Cân bằng: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.1.7. Giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của các chất sau:


a) NH_4NO_3; b) KCl; c) Na_2S; d) Na_3PO_4; e) $HCOONH_4$.

Trả lời: a) axit; b) trung tính; c), d) bazơ; e) lưỡng tính.

II.1.8. Giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của các chất sau:

a) $H_2C_2O_4$; b) Na_2SO_3; c) $Cu(NO_3)_2$;

d) $Cr(ClO_4)_3$; e) NH_4HSO_4; f) KCN.

Trả lời: a), c), d), e) axit; b) f) bazơ.

II.1.9. Mô tả bằng cân bằng và giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của:

a) $Al(OH)_3$; b) $NaAlO_2$; c) $Cr(OH)_3$;

d) $CrCl_3$; e) $NaCrO_2$; f) $Zn(OH)_2$; g) Na_2ZnO_2.

Trả lời: a), c), f) lưỡng tính; b), e), g) bazơ; d) axit.

II.1.10. Mô tả bằng cân bằng và giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của:

a) Na_2CO_3; b) dung dịch bão hoà CO_2; c) $NaHCO_3$; d) NH_4Cl;

e) $(NH_4)_2CO_3$; f) NH_4NO_3; g) KCN; h) NH_4CN.

Trả lời: a), g) bazơ; b), d), f) axit; c), e), h) lưỡng tính.

II.1.11. Mô tả bằng cân bằng và giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của:

a) $(NH_4)_2S$ b) CH_3COOH c) NH_4ClO_4

d) NH_3 e) CH_3COONH_4.

Trả lời: a), e) lưỡng tính; b), c) axit; d) bazơ.

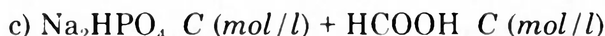
II.1.12. Trộn 10,00 *ml* dung dịch NH_3 0,50 *M* với 5,00 *ml* H_2SO_4 1,00 *M*. Hãy cho biết pH gần đúng của dung dịch bằng bao nhiêu? (< 7; = 7 hay > 7).

Trả lời: pH < 7.

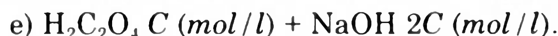
II.1.13. Viết các phương trình phản ứng, tính hằng số cân bằng của phản ứng (nếu có) và mô tả các quá trình xảy ra trong các hệ sau:


a) CH_3COONH_4 $C_1 (mol/l)$ + NaH_2PO_4 $C_2 (mol/l)$ $(C_1 \neq C_2)$


b) $CO_2 + H_2O + NH_3$ (cùng nồng độ)


c) Na_2HPO_4 $C (mol/l)$ + HCOOH $C (mol/l)$


d) CH_3COONa $2C (mol/l)$ + NH_4Cl $C (mol/l)$


e) $H_2C_2O_4$ $C (mol/l)$ + NaOH $2C (mol/l)$.

Hướng dẫn: Các tương tác hoá học được coi như xảy ra khi hằng số cân bằng của phản ứng $K \geq 10^2$.

II.1.14. Chì cromat ít tan trong nước (pK_s = 13,7) nhưng lại tan trong NaOH dư. Hãy giải thích và biểu diễn quá trình hòa tan của chì cromat trong NaOH dư.

II.1.15. Khi cho khí CO_2 lội qua dung dịch Al^{3+} trong kiềm dư thì thấy xuất hiện kết tủa. Hãy giải thích và viết các phương trình phản ứng.

II.1.16. Trộn 20,00 *ml* dung dịch gồm H_2SO_4 0,15 *M* và NH_4Cl 0,30 *M* với 10,00 *ml* dung dịch NaOH 0,60 *M*. Hãy xác định TPGH của hệ và mô tả các quá trình xảy ra.

Trả lời: TPGH SO_4^{2-} 0,10 *M*; NH_4^+ 0,20 *M*.

II.1.17. Xác định TPGH của hệ gồm NH_4Cl, NaOH và CH_3COOH cùng nồng độ 0,10 *M*. Tính hằng số cân bằng của phản ứng có thể xảy ra.

Trả lời: TPGH CH_3COO^- 0,10 *M*; NH_4^+ 0,10 *M*; $K = 10^{-4,48}$.

★**II.1.18.** Viết các phương trình phản ứng có thể xảy ra trong hệ gồm: H_2SO_4 0,10 *M*, $NaHCO_3$ 0,10 *M* và $(CH_3COO)_2Ca$ 0,10 *M*.

Hướng dẫn: Mô tả trạng thái của các chất điện li trong dung dịch rồi sau đó tổ hợp các quá trình có $K \geq 10^2$.

§II.2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN PROTON (ĐIỀU KIỆN PROTON)

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Nếu chọn một trạng thái nào đó của dung dịch làm chuẩn hay còn gọi là mức không (MK) (hoặc gọi là trạng thái quy chiếu) thì tổng nồng độ proton mà các cấu tử ở mức không giải phóng ra bằng tổng nồng độ proton mà các cấu tử thu vào để đạt đến trạng thái cân bằng.

Hay nói cách khác: nồng độ cân bằng của proton có trong dung dịch bằng hiệu giữa tổng nồng độ proton giải phóng ra và tổng nồng độ proton thu vào từ mức không.

MK có thể là trạng thái ban đầu, trạng thái giới hạn hoặc một trạng thái tùy chọn nào đó. Nhưng thường chọn trạng thái trong đó nồng độ của cấu tử chiếm ưu thế làm MK để việc tính toán nhanh lặp hơn.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.2.1. Viết biểu thức điều kiện proton đối với các dung dịch sau:

a) Dung dịch $CH_2ClCOOH$;

b) Dung dịch $HCl + NaHSO_4$;

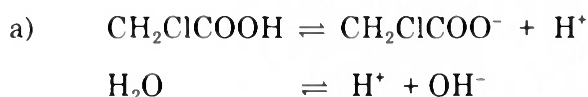
c) Dung dịch $NaOH + NH_3$;

d) Dung dịch CH_3COOH $C_1\,(mol/l)$ + CH_3COONa $C_2\,(mol/l)$;

e) Dung dịch Na_2CO_3;

f) Dung dịch $H_2C_2O_4$.

Lời giải:

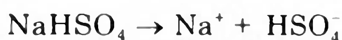
a)


$$CH_2ClCOOH \rightleftharpoons CH_2ClCOO^- + H^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

MK: $CH_2ClCOOH$ và H_2O → ĐKP: $[H^+] = [CH_2ClCOO^-] + [OH^-]$


b) $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$


$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$


$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

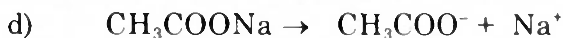

MK: HCl, HSO_4^-, H_2O → ĐKP: $[H^+] = [Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-]$


c) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$


MK: NaOH, NH_3, H_2O → ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [Na^+] - [NH_4^+]$


d) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$


C_2


$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$


$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

– Chọn MK gồm CH_3COOH ($C_1\, mol/l$) và H_2O:


ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] - C_2$ (1)

– Chọn CH_3COO^- ($C_2\, mol/l$) và H_2O làm MK:

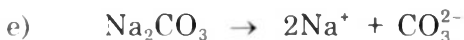

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [CH_3COOH] + C_1$ (2)

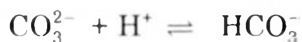
Với hai MK khác nhau thu được hai phương trình bảo toàn proton (1) và (2) có dạng khác nhau, nhưng có thể chứng minh được hai biểu thức đó chỉ là một phương trình liên hệ. Thật vậy, từ định luật BTNĐ ban đầu:


$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_1 + C_2$


$\rightarrow [CH_3COO^-] - C_2 = C_1 - [CH_3COOH]$ (3)

Thay (3) vào (1) ta sẽ được biểu thức (2).


e) $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$


$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$


$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


MK: CO_3^{2-} và $H_2O \rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_2]$


f) $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$


$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$

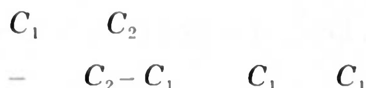

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


MK: $H_2C_2O_4$ và $H_2O \rightarrow$ ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}]$.

II.2.2. Cho hệ gồm HF $C_1\ mol/l$ và NH_3 $C_2\ mol/l$ ($C_2 > C_1$). Xác định TPGH của hệ và chứng minh rằng phương trình BTĐT trùng với phương trình bảo toàn proton (bỏ qua quá trình tạo phức proton của HF).

Lời giải:


Phản ứng: $HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+$ $\quad K = 10^{6.07}$


$C_1 \quad C_2$

$- \quad C_2 - C_1 \quad C_1 \quad C_1$


TPGH: NH_3 $(C_2 - C_1)\ M$; F^- $C_1 M$; NH_4^+ $C_1 M$.

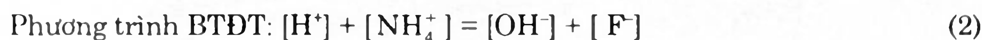

Chọn MK: NH_4^+, F^- và H_2O.


Cân bằng: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$


$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF$


ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [NH_3] - (C_2 - C_1) - [HF]$ (1)


Phương trình BTĐT: $[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [F^-]$ (2)

Theo định luật BTNĐ ban đầu ta có:



$$[HF] + [F^-] = C_1 \rightarrow [F^-] = C_1 - [HF] \quad (3)$$



và $$[NH_4^+] + [NH_3] = C_2 \rightarrow [NH_4^+] = C_2 - [NH_3] \quad (4)$$

Tổ hợp (2), (3) và (4) sẽ thu được (1) (đpcm).

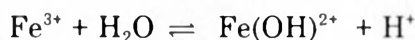
(Có thể chọn MK là NH_3, F^-, H_2O và cũng chứng minh tương tự)

II.2.3. Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch $FeCl_3$.

Lời giải:



$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$$



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$

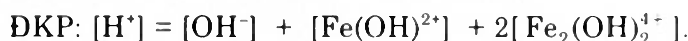


$$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

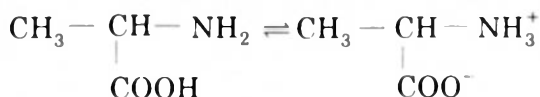
MK: Fe^{3+} và H_2O



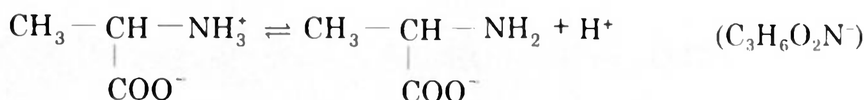
ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [Fe(OH)^{2+}] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}]$.

II.2.4. Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch axit α–amino propionic.

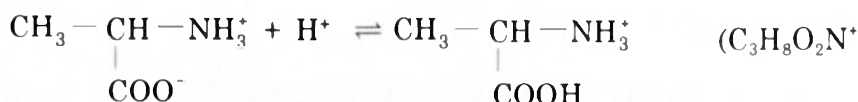
Lời giải:



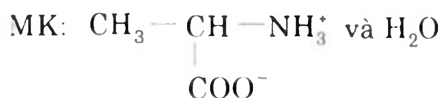
$$CH_3-\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}-NH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\substack{|\\COO^-}}{CH}-NH_3^+$$



$$CH_3-\underset{\substack{|\\COO^-}}{CH}-NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3-\underset{\substack{|\\COO^-}}{CH}-NH_2 + H^+ \qquad (C_3H_6O_2N^-)$$



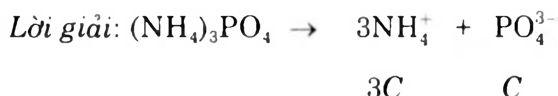
$$CH_3-\underset{\substack{|\\COO^-}}{CH}-NH_3^+ + H^+ \rightleftharpoons CH_3-\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}-NH_3^+ \qquad (C_3H_8O_2N^+$$



MK: $CH_3 - \underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{CH}} - NH_3^+$ và H_2O

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [C_3H_6O_2N^-] - [C_3H_8O_2N^+]$.

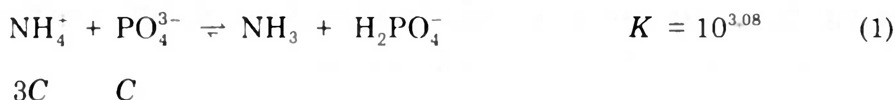
II.2.5. Cho dung dịch $(NH_4)_3PO_4$ C *mol/l*. Hãy xác định TPGH của hệ và viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch trên với các MK khác nhau (nếu có) và kết luận.



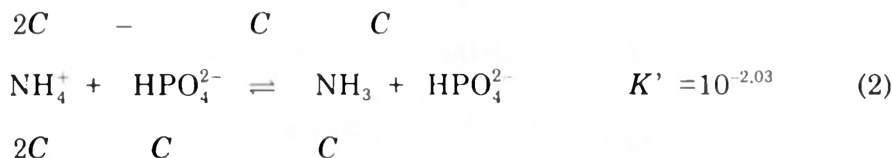
Lời giải: $(NH_4)_3PO_4 \rightarrow 3NH_4^+ + PO_4^{3-}$

$$3C \qquad C$$

Phản ứng:



$$NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons NH_3 + H_2PO_4^- \qquad K = 10^{3,08} \qquad (1)$$



$$3C \qquad C$$

$$2C \qquad - \qquad C \qquad C$$

$$NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HPO_4^{2-} \qquad K' = 10^{-2,03} \qquad (2)$$

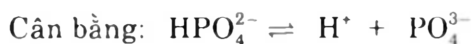
$$2C \qquad C \qquad C$$



$$2NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons 2NH_3 + H_3PO_4 \qquad K'' = 10^{-9,04} \qquad (3)$$

Do $K' = 10^{-2,03}$ và $K'' = 10^{-9,04}$ nhỏ nên phản ứng (2) xảy ra không hoàn toàn và phản ứng (3) không xảy ra. Vậy TPGH gồm NH_4^+: $2C$ *mol/l*; NH_3: C *mol/l*; HPO_4^{2-} : C *mol/l*.

- MK_1: HPO_4^{2-}; NH_3 và H_2O.



Cân bằng: $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$$



$$HPO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [PO_4^{3-}] - [H_2PO_4^-] - 2[H_3PO_4] - [NH_4^+] + 2C$ (4)

- MK_2: HPO_4^{2-}; NH_4^+ và H_2O.

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [PO_4^{3-}] - [H_2PO_4^-] - 2[H_3PO_4] + [NH_3] - C$ (5)

ĐKP (4) và (5) xuất phát từ hai mức không khác nhau, có dạng khác nhau nhưng thực chất chỉ là một phương trình liên hệ. Thật vậy, từ định luật BTNĐ ban đầu ta có:

$3C = [NH_4^+] + [NH_3] \rightarrow [NH_3] = 3C - [NH_4^+]$ hoặc $[NH_3] - C = 2C - [NH_4^+]$ (6)

Tổ hợp (4) và (6) sẽ cho (5) (đpcm).

II.2.6. Trộn 15,00 *ml* H_2SO_4 0,20 *M* với 25,00 *ml* NaOH 0,04 *M*. Xác định TPGH của hỗn hợp và viết biểu thức ĐKP.

Lời giải: $C_{H_2SO_4} = \frac{0,20.15,00}{40,00} = 0,075\ M$

$$C_{NaOH} = \frac{0,04.25,00}{40,00} = 0,025\ M$$



$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

0,075 0,075



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

0,025 0,025



Phản ứng: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ $K_w^{-1} = 10^{14}$

0,075 0,025

0,050 –

Vậy TPGH gồm: H^+ 0,050 *M*; HSO_4^- 0,075 *M*

ĐKP với MK là H^+, HSO_4^- và H_2O:

$$[H^+] = C_{H^+} + [OH^-] + [SO_4^{2-}].$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.2.7. Cho biết ý nghĩa của định luật bảo toàn proton và định luật BTĐT.

II.2.8. Nêu các bước cần tiến hành khi mô tả định luật bảo toàn proton cho một hệ.

II.2.9. Viết biểu thức ĐKP và biểu thức định luật BTĐT cho các trường hợp sau, từ đó rút ra kết luận:

a) Dung dịch CH_3COOH 0,10 *M* + NaCl 0,10 *M*.

b) Dung dịch NaOH 0,10 *M* + $NaNO_3$ 0,20 *M*.

c) Dung dịch NH_3 0,10 *M* + NaCl 0,30 *M*.

d) Dung dịch NH_4Cl 0,70 *M* + CH_3COONa 0,10 *M*.

II.2.10. Viết biểu thức định luật bảo toàn proton đối với dung dịch NH_3 0,10 *M* và NH_4Cl 0,20 *M* với các mức không khác nhau. Kết luận.

II.2.11. Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch H_3PO_4 0,10 *M* với các mức không khác nhau. Kết luận.

II.2.12. Viết biểu thức ĐKP với các mức không khác nhau đối với dung dịch $(NH_4)_2HPO_4$ *C mol/l*. Chứng minh rằng các biểu thức đó là một phương trình liên hệ.

Hướng dẫn: Tổ hợp biểu thức ĐKP với định luật BTNĐ ban đầu.

II.2.13. Viết biểu thức ĐKP và biểu thức của định luật BTĐT đối với hệ NH_4Cl C_1 *M* và $(NH_4)_2S$ C_2 *M*. Chứng minh rằng 2 biểu thức đó là một phương trình liên hệ.

II.2.14. Mô tả đầy đủ các cân bằng xảy ra và viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch $CuSO_4$, biết rằng trong dung dịch Cu^{2+} có thể tồn tại ở các dạng $CuOH^+$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$.

Hướng dẫn: Viết các phương trình phản ứng tạo phức hiđroxo của Cu^{2+}.

II.2.15. Viết biểu thức ĐKP và biểu thức định luật BTĐT đối với các dung dịch:

a) $Pb(NO_3)_2$ 0,05 *M*;

b) $Cr(ClO_4)_3$ 0,1 *M*;

c) $ZnCl_2$ 0,2 *M*.

Kết luận.

Hướng dẫn: Mô tả các quá trình tạo phức hiđroxo xảy ra trong từng hệ để thấy được dạng tồn tại của các cation kim loại.

II.2.16. Mô tả các cân bằng và viết biểu thức ĐKP đối với các dung dịch nước của các chất sau:

a) Glixin ($CH_2(NH_2)COOH$)

b) Etanolamin ($HOC_2H_4NH_2$)

c) Phenylalanin ($C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$).

II.2.17. Trộn 15,00 *ml* dung dịch NaF $2{,}0.10^{-3}$ *M* với 45,00 *ml* dung dịch HCl $1{,}0.10^{-2}$ *M*. Xác định TPGH và viết biểu thức ĐKP.

Trả lời: TPGH gồm HCl $7{,}0.10^{-3}$ *M*, HF $5{,}0.10^{-4}$ *M*.

II.2.18. Thêm 40,00 *ml* NaOH 0,10 *M* vào 60,00 *ml* H_3PO_4 0,025 *M*. Xác định TPGH và viết biểu thức ĐKP với các mức không khác nhau. Nhận xét.

Trả lời: TPGH gồm HPO_4^{2-} 0,0050 *M* + PO_4^{3-} 0,010 *M*.

II.2.19. Viết phương trình bảo toàn proton cho hệ thu được sau khi trộn 15,00 *ml* dung dịch NH_3 1,0 *M* với 25,00 *ml* dung dịch CH_3COOH 0,60 *M*.

Hướng dẫn: TPGH: NH_4^+ 0,375 *M* ; CH_3COO^- 0,375 *M*.

II.2.20. Trộn 20,00 *ml* dung dịch Na_2CO_3 0,15 *M* với 30,00 *ml* dung dịch HCOOH 0,10 *M* và 10,00 *ml* dung dịch KCN 0,30 *M*. Viết biểu thức ĐKP với mức không là TPGH.

Hướng dẫn: TPGH gồm KCN 0,050 *M*, HCO_3^- 0,050 *M* và $HCOO^-$ 0,050 *M*.

II.2.21. Thiết lập phương trình ĐKP cho hệ gồm $(CH_3COO)_3Al$ và NH_4Cl, biết rằng các dạng tồn tại của ion nhôm là Al^{3+}, $AlOH^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ và $Al(OH)_4^-$.

II.2.22. Viết phương trình bảo toàn proton đối với hệ NaOH 0,10 *M* và H_3PO_4 0,060 *M*.

II.2.23. Xác định TPGH và viết biểu thức ĐKP đối với hỗn hợp gồm Na_2HPO_4 C_1 (*M*) và HCl C_2 (*M*) trong các trường hợp sau:

a) $C_1 = C_2$; b) $C_1 > C_2$; c) $2C_1 > C_2 > C_1$; d) $C_2 = 2C_1$ và e) $C_2 > 2C_1$.

II.2.24. Viết biểu thức ĐKP và phương trình trung hoà điện cho hệ gồm NH_3 0,22 *M* và H_3PO_4 0,10 *M*. Thiết lập mối liên hệ giữa 2 phương trình trên.

II.2.25. Xác định TPGH và biểu diễn phương trình bảo toàn proton đối với dung dịch gồm H_2SO_4 0,15 *M*, KHS 0,10 *M* và Na_2HPO_4 0,10 *M*.

Trả lời: TPGH gồm H_2S 0,1 *M*; HSO_4^- 0,1 *M*; SO_4^{2-} 0,050 *M*; $H_2PO_4^-$ 0,10 *M*.

II.2.26. Viết biểu thức ĐKP đối với dung dịch $NaHCO_3$ 0,10 *M* và HCl 0,15 *M*. Biết $L_{CO_2} = 3{,}0.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: TPGH của hệ gồm CO_2 $3{,}0.10^{-2}$ *M*; H^+ 0,050 *M*.

II.2.27. Xác định TPGH và viết biểu thức ĐKP với các mức không khác nhau đối với hệ H_2S 0,10 *M*; H_2SO_4 0,10 *M* và NH_3 0,30 *M*. Kết luận.

Trả lời: TPGH của hệ gồm NH_4^+ 0,3 *M*; HS^- 0,10 *M*; SO_4^{2-} 0,10 *M*.

II.2.28. Xác định TPGH và thiết lập phương trình bảo toàn proton với các mức không khác nhau của dung dịch gồm Na_3PO_4 0,10 *M*, Na_2CO_3 0,10 *M* và CH_3COOH 0,25 *M*.

Trả lời: TPGH gồm CH_3COO^- 0,25 *M*; HCO_3^- 0,10 *M*; $H_2PO_4^-$ 0,050 *M*; HPO_4^{2-} 0,050 *M*.

§II.3. DUNG DỊCH CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZƠ

3.1. AXIT MẠNH VÀ BAZƠ MẠNH

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Axit mạnh (kí hiệu là HY) là những chất trong dung dịch có khả năng nhường hoàn toàn proton cho nước:



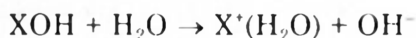
$$HY + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Y^-$$

Cân bằng trên thường được viết dưới dạng đơn giản:



$$HY \rightarrow H^+ + Y^-$$

Trong dung dịch bazơ mạnh (kí hiệu là XOH) toàn bộ lượng bazơ có khả năng thu proton của nước:



$$XOH + H_2O \rightarrow X^+(H_2O) + OH^-$$

Một cách đơn giản có thể biểu diễn:



$$XOH \rightarrow X^+ + OH^-$$

Các bài tập từ đây, khi giải có thể coi hệ số hoạt độ của các cấu tử đều bằng 1, do đó pH = $-\lg(H^+) \approx -\lg\,[H^+]$.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.3.1. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$ của dung dịch HCl có pH = 3,00.

Lời giải:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1{,}0.10^{-14}$$

$[H^+] = 10^{-pH} = 1{,}0.10^{-3}$ (M) $\rightarrow$ $[OH^-] = K_w/[H^+] = 1{,}0.10^{-11}$ (M)

II.3.2. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của dung dịch HNO_3 0,10 M.

Lời giải:



$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

$$\qquad\quad 0{,}10 \quad 0{,}10$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Vì $C_{H^+} = 0,10 >> 1,0.10^{-7} \rightarrow [H^+] \approx C_{H^+} = 0,10\ M$

$\rightarrow$ pH = –lg[H⁺] = –lg(0,10). Vậy pH = 1,00; pOH = 14 – 1 = 13,0

$\rightarrow [OH^-] = 1,0.10^{-13} M$.

II.3.3. Trộn 15,00 *ml* dung dịch HCl có pH = 3,00 với 25,00 *ml* dung dịch NaOH có pH = 10,00. Hỏi dung dịch thu được có phản ứng axit hay bazơ?

Lời giải:

Trong dung dịch HCl có pH = 3,00 thì $[H^+] = [OH^-] + C_{0,HCl}$

$$\rightarrow C_{0,HCl} = [H^+] - [OH^-] = 10^{-3} - 10^{-14}/10^{-3} = 1,0.10^{-3}$$

Dung dịch NaOH có pH = 10,00

$$\rightarrow C_{0,NaOH} = [OH^-] = 10^{-14}/10^{-10} = 1,0.10^{-4} M$$

Sau khi trộn: $C^0_{HCl} = \dfrac{1,0.10^{-3}.15,00}{40,00} = 3,75.10^{-4} M$

$$C^0_{NaOH} = \frac{1,0.10^{-4}.25,00}{40,00} = 6,25.10^{-5} M$$

Phản ứng:	HCl	+	NaOH	→	NaCl + H_2O
C^0	$3,75.10^{-4}$		$6,25.10^{-5}$		
C	$3,125.10^{-4}$		–		$6,25.10^{-5}$

Sau phản ứng dư axit. Vậy dung dịch có phản ứng axit:

$$[H^+] \approx C_{HCl} = 3,125.10^{-4} \rightarrow pH = 3,51.$$

Hoặc có thể so sánh: $C_{HCl} = 3,125.10^{-4} > C_{NaOH} = 6,25.10^{-5}$. Vậy hệ thu được có môi trường axit.

II.3.4. Tính nồng độ % (*P*%) của dung dịch NaOH (*d* = 1,12 *g/ml*) để khi trộn 20,00 *ml* dung dịch này với 180,00 *ml* dung dịch HNO_3 có pH = 2,0 sẽ thu được hỗn hợp có pH = 13,5.

Lời giải:

Dung dịch HNO_3 có pH = 2,00 → $C_{0,HNO_3} = [H^+] = 1,0.10^{-2} M$

Sau khi trộn: $C^0_{HNO_3} = \dfrac{1,0.10^{-2}.180}{200} = 9,0.10^{-3}$

$$C^0_{NaOH} = \frac{P.1,12.1000.20}{40.100.200} = 0,028.P$$

Vì hỗn hợp thu được có pH = 13,5 (môi trường bazơ mạnh) → dư NaOH

$C_{NaOH} \approx [OH^-] = 10^{-14}/10^{-13,5} = 0,028.P - 9,0.10^{-3} \rightarrow P = 11,6$

Vậy nồng độ % của dung dịch NaOH là 11,6%.

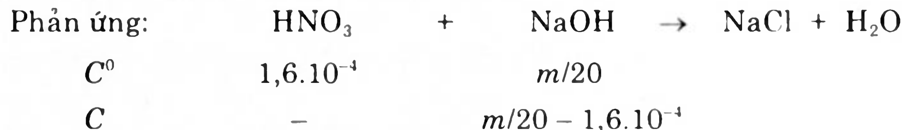
II.3.5. Tính số *gam* NaOH phải cho vào hỗn hợp thu được khi thêm 8,00 *ml* HNO_3 0,0100 *M* vào nước rồi pha loãng thành 500 *ml* để pH của dung dịch thu được bằng 7,50 (coi thể tích không thay đổi trong quá trình hoà tan).

Lời giải:

Gọi *m* là số *gam* của NaOH cần tìm: $C_{NaOH} = 10^3.m/40.500 = m/20$

$$C_{HNO_3} = \frac{0,0100.8,00}{500,00} = 1,60.10^{-4}\ M$$

Vì pH = 7,50 (môi trường bazơ yếu) → dư NaOH



Phản ứng:	HNO_3	+	NaOH	→	NaCl + H_2O
C^0	$1,6.10^{-4}$		$m/20$		
C	–		$m/20 - 1,6.10^{-4}$		

Vì pH = 7,50 ≈ 7,00 → phải kể đến cân bằng phân li của nước.

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



$$NaOH_{dư} \rightarrow Na^+ + OH^-$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] - C_{NaOH\ dư}$. Hay $10^{-7,5} = 10^{-6,5} - (m/20 - 1,6.10^{-4})$

$\rightarrow m = 0,0032$ (*gam*).

II.3.6. Thêm một giọt NaOH (*V* = 0,03 *ml*) 0,0010 *M* vào 100 *ml* dung dịch NaCl 0,10 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Lời giải:

$$C_{NaOH} = \frac{0,03.0,0010}{100 + 0,03} \approx 3,0.10^{-7}$$

Cân bằng: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$3,0.10^{-7}$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 1,0.10^{-14}$

Cách 1: Tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng:



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad 1,0.10^{-14}$

$C \qquad\qquad 3,0.10^{-7}$

$[\ ] \qquad h \qquad 3,0.10^{-7} + h$

$h(3,0.10^{-7} + h) = 10^{-14}$ hay $h^2 + 3.10^{-7}h - 10^{-14} = 0$

$\rightarrow h = 3,03.10^{-8} \rightarrow pH = 7,52$

Cách 2: Áp dụng ĐKP với MK là OH^- ($3,0.10^{-7}\ M$) và H_2O:

$h = [H^+] = [OH^-] - 3,0.10^{-7} \rightarrow h - K_w/h + 3,0.10^{-7} = 0$

hay $h^2 + 3,0.10^{-7}h - 10^{-14} = 0$ và tính được pH = 7,52.

II.3.7. Thêm 1,00 *ml* dung dịch HCl nồng độ *C mol/l* vào 999 *ml* $NaNO_3$ thì thu được dung dịch có pH = 6,70. Tính *C*.

Lời giải: Sau khi trộn: $C_{HCl} = 1.C/10^3 = 10^{-3}C$

Cách 1: Áp dụng ĐKP: $[H^+] = C_{HCl} + [OH^-]$

$\rightarrow 10^{-6,70} = 10^{-3}C + 10^{-14}/10^{-6,70}$

$\rightarrow C = 10^3.(10^{-6,70} - 10^{-7,30}) = 1,49.10^{-4} (M)$

Cách 2: Tính theo cân bằng:



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad 1,0.10^{-14}$

$C \qquad 10^{-3}.C$

$[\ ] \qquad 10^{-3}.C + x \qquad x$

$(10^{-3}C + x).x = 10^{-14}$; Mặt khác $10^{-3}C + x = 10^{-6,70}$

$\rightarrow C = 1,49.10^{-4} (M)$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.3.8. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của dung dịch NaOH 0,025 *M*.

Trả lời: pH = 12,40.

II.3.9. Tính số *gam* KOH cần hoà tan trong 5,00 *lit* nước sao cho pH của dung dịch thu được bằng 11,50 (coi thể tích không thay đổi trong quá trình hoà tan).

Trả lời: $m = 0{,}885\ g$.

II.3.10. Tính số *ml* dung dịch HNO_3 $1{,}0.10^{-2}$ *M* phải cho vào 20,00 *ml* NaOH $1{,}0.10^{-3}$ *M* để pH của hỗn hợp thu được bằng 5,00.

Trả lời: 2,02 *ml*.

II.3.11. Thêm 30,00 *ml* dung dịch NaOH 0,20 *M* vào 20,00 *ml* dung dịch HNO_3 $5{,}0.10^{-2}$ *M* và $HClO_4$ $3{,}0.10^{-1}$ *M*. Tính pH của hỗn hợp.

Trả lời: pH = 1,70.

II.3.12. Tính pH trong các dung dịch sau:

a) Pha loãng 10,00 *ml* dung dịch HNO_3 $1{,}0.10^{-2}$ *M* với nước thành 1 *lit* dung dịch.

b) Thêm 1,00 *ml* dung dịch HNO_3 $1{,}0.10^{-3}$ *M* vào 1009 *ml* nước.

c) Thêm 10,00 *ml* dung dịch HNO_3 $1{,}0.10^{-2}$ *M* vào 40,00 *ml* NaOH $2{,}0.10^{-2}$ *M* sau đó pha loãng 100 lần.

Trả lời: a) pH = 4,00; b) pH = 6,00; c) pH = 10,15.

II.3.13. Tính pH trong dung dịch khi hoà tan 0,60 *gam* NaOH trong 1,5 *lit* nước (bỏ qua sự thay đổi thể tích khi hoà tan).

Trả lời: pH = 12,00.

II.3.14. Tính số *ml* $HClO_4$ 10% ($d = 1{,}1\ g/ml$) phải thêm vào 1 *lit* nước để pH = 3,00.

Trả lời: $V \approx 0{,}91\ ml$.

II.3.15. Tính pH của dung dịch thu được khi thêm 50,05 *ml* HCl 0,0010 *M* vào 50,00 *ml* dung dịch NaOH 0,0010 *M*.

Trả lời: pH = 6,28.

II.3.16. Tính pH của hỗn hợp thu được khi trộn 1 *ml* $HClO_4$ 0,1001 *M* với 1 *ml* KOH 0,1000 *M* rồi pha loãng thành 1 *lit*.

Trả lời: pH = 6,79.

II.3.17. Tính số *ml* NaOH $1{,}00.10^{-3}$ *M* phải cho vào 1 *lit* nước để pH của dung dịch bằng 7,46.

Trả lời: $V = 0{,}25$ *ml*.

II.3.18. Nhỏ 1 giọt ($V = 0{,}03$ *ml*) HCl 0,0010 *M* vào 30,00 *ml* dung dịch KOH có pH = 7,50. Hỏi dung dịch thu được có phản ứng axit hay bazơ? Tính pH của hệ.

Trả lời: Môi trường axit yếu; pH = 6,14.

II.3.19. Trộn 40,00 *ml* dung dịch $Ba(OH)_2$ C_0 *mol/l* đã được pha loãng thành 1000 lần với 20,00 *ml* dung dịch HCl có pH = 6,20 thì thu được hỗn hợp có pH = 7,24. Tính C_0.

Hướng dẫn:

– Tính nồng độ gốc của dung dịch HCl có pH = 6,20 theo ĐKP hoặc theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng phân li của nước: $C_{0,\,HCl} = 6{,}151.10^{-7}$ *M*.

– Từ giá trị $pH_{hỗn\ hợp} = 7{,}24$ ta biết TPGH của hệ là $Ba(OH)_{2\,dư}$ từ đó sử dụng ĐKP để tính nồng độ C_0 của dung dịch $Ba(OH)_2$, hoặc tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng phân li của nước.

Trả lời: $C_0 = 2{,}41.10^{-4}$ *M*.

II.3.20. Trộn 45,00 *ml* HCl 13,5% ($d = 1{,}035$ *g/ml*) với 55,00 *ml* dung dịch NaOH 11% ($d = 1{,}2$ *g/ml*). Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 12,97.

II.3.21. Hoà tan 1,7612 *gam* NaOH vào 25,00 *ml* dung dịch $HClO_4$ 16% thu được hỗn hợp có pH = 12,00. Tính khối lượng riêng của dung dịch $HClO_4$.

Trả lời: d = 1,1 *g/ml*.

II.3.22. Trộn *V ml* dung dịch HCl có pH = 1,00 với 10,00 *ml* dung dịch gồm NaOH 11% ($d = 1{,}12$ *g/ml*) và KOH 0,020 *M* để pH của hỗn hợp thu được là 12,78. Tính *V*.

Trả lời: $V = 189{,}68$ *ml*.

★**II.3.23.** Hãy thiết lập phương trình tổng quát tính $[H^+]$ trong dung dịch chứa *n* axit mạnh HX_1, HX_2, ... HX_i ($i = 1 \div n$) có các nồng độ C_i tương

ứng và *m* bazơ mạnh M_1OH, M_2OH,... M_jOH ($j = 1 \div m$) có các nồng độ C_j tương ứng.

Hướng dẫn: Thiết lập ĐKP với MK là thành phần ban đầu, từ đó rút ra được phương trình bậc 2 đối với $[H^+]$.

II.3.24. Nhỏ một giọt (V = 0,030 *ml*) NaOH 0,0020 *M* vào 30,00 *ml* nước. Tính pH của dung dịch.

Trả lời: pH = 8,30.

II.3.25. Hòa tan 0,112 *gam* NaOH vào *V ml* nước thu được dung dịch có pH = 11,34. Tính *V* (bỏ qua sự thay đổi thể tích trong quá trình hòa tan).

Trả lời: $V \approx 1280$ *ml*.

II.3.26. Trộn 10 *ml* dung dịch HNO_3 $1,0.10^{-2}$ *M* với *V ml* dung dịch NaOH $2,0.10^{-2}$ *M*. Tính thể tích *V* sao cho pH của hỗn hợp thu được là 10,15.

Trả lời: 5,11 *ml*.

II.3.27. Tính nồng độ % của dung dịch NaOH (d = 1,12 *g/ml*) để khi trộn 20,00 *ml* dung dịch này với 180,00 *ml* dung dịch HNO_3 có pH = 2,00 thì thu được dung dịch có pH bằng: a) 13,50; b) 6,50.

Trả lời: a) ≈ 11,62%; b) 0,32%.

II.3.28. Tính số *gam* NaOH phải cho vào 500 *ml* dung dịch HNO_3 0,0010 *M* để dung dịch thu được có pH = 7,50 (Coi thể tích không đổi).

Trả lời: 0,020 *gam*.

II.3.29. Tính số *ml* dung dịch H_2SO_4 0,010 *M* phải cho vào 100 *ml* dung dịch NaOH có pH = 13,20 sao cho pH của hỗn hợp thu được bằng 11,40.

Trả lời: ≈ 693 *ml*.

II.3.30. Thêm 20,0 *ml* $HClO_4$ có pH = 1,80 vào 30,0 *ml* $Ca(OH)_2$. Hỗn hợp thu được có pH = 11,80. Tính $C_{Ca(OH)_2}$.

Trả lời: ≈ 0,01054 *M*.

II.3.31. Tính số *ml* dung dịch NaOH 0,20 *M* cần để trung hoà hoàn toàn 100 *ml* HCl *C mol/l* và CH_3COOH 0,1 *M* có pH = 1,00.

Trả lời: ≈ 100 *ml*.

3.2. ĐƠN AXIT YẾU VÀ ĐƠN BAZƠ YẾU

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

1. Đơn axit yếu (kí hiệu là HA) là những chất trong dung dịch có khả năng nhường một phần proton cho nước và dung dịch có phản ứng axit.

Độ mạnh của các đơn axit yếu được đặc trưng bởi hằng số phân li axit K_a hoặc chỉ số hằng số phân li axit $pK_a = -\lg K_a$. Giá trị K_a càng lớn hay pK_a càng bé thì axit càng mạnh.

2. Độ mạnh yếu của axit yếu cũng được phản ánh qua độ điện li α. Độ điện li α là tỉ số giữa số mol n của chất đã phân li thành ion với tổng số mol n_0 của chất tan trong dung dịch. Hoặc α là tỉ số giữa nồng độ chất đã phân li với tổng nồng độ chất điện li. Độ điện li tỉ lệ thuận với hằng số phân li K và tỉ lệ nghịch với nồng độ. Đối với đơn axit HA ta có liên hệ:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_a}{C}$$

Trong dung dịch axit HA xảy ra các quá trình sau:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (II.1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad II.2)$$

Nếu $K_a.C_{HA} >> K_W$ thì có thể tính thành phần của hệ theo cân bằng (II.1).

Nếu $K_a.C_{HA} \approx K_w$ thì phải kể đến sự phân li của nước.

3. Đơn bazơ yếu (kí hiệu A^-) là những chất mà trong dung dịch, một phần của chúng có khả năng thu proton của nước và dung dịch có phản ứng bazơ.

Độ mạnh của các bazơ yếu phụ thuộc vào hằng số bazơ $K_b = K_w / K_a$ hoặc chỉ số hằng số bazơ $pK_b = -\lg K_b = pK_w - pK_a$ (với K_a là hằng số phân li của axit liên hợp). Khi K_b càng lớn hoặc pK_b càng bé thì bazơ càng mạnh. Như vậy khi axit liên hợp càng mạnh thì bazơ càng yếu và ngược lại.

Trong dung dịch đơn bazơ A^- có các cân bằng:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.3)$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b = K_w / K_a \qquad (II.4)$$

Tương tự, nếu $K_b.C_{A^-} >> K_w$ thì có thể tính cân bằng theo (II.4). Trường hợp nếu $K_b.C_{A^-} \approx K_w$ thì phải tính đến quá trình phân li của H_2O.

4. Phân số nồng độ (α)

Trong dung dịch axit, bazơ phân số nồng độ α_i là tỉ số giữa nồng độ cân bằng của cấu tử i với tổng nồng độ các dạng có mặt của i ở trong dung dịch. Ví dụ, đối với cân bằng:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$$

Ta có: $$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[HA]}{C_{HA}} \qquad (II.5)$$

Hay $$[HA] = C_{HA}.\alpha_{HA} \qquad (II.6)$$

Tương tự: $$[A^-] = C_{HA}.\alpha_{A^-} \qquad (II.7)$$

Dĩ nhiên: $$\alpha_{HA} + \alpha_{A^-} = 1 \qquad (II.8)$$

Ở đây: $$\alpha_{HA} = [H^+]/(K_a + [H^+]);\ \alpha_{A^-} = K_a/(K_a + [H^+]) \qquad (II.9)$$

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.3.32.

a) Hãy tính độ điện li α của dung dịch axit HA 0,010 *M*, biết pK_a của axit HA là 3,75.

b) Đánh giá ảnh hưởng của HCl 0,0010 *M* đến độ điện li của HA.

Lời giải:

a) ***Cách 1***: Vì $K_a.C_{HA} >> K_w \rightarrow$ bỏ qua cân bằng phân li của nước.



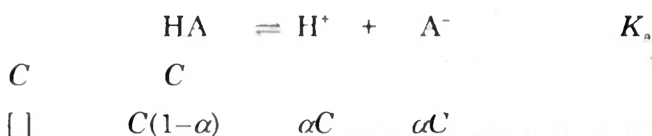
Xét cân bằng: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$

	HA	H^+	A^-
C	0,01		
[ ]	0,01 – x	x	x

$$\rightarrow \frac{x^2}{0,01 - x} = K_a = 10^{-3,75} \rightarrow x = 1,248.10^{-3} = [A^-]$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{1,248.10^{-3}}{0,01} = 0,1248 = 12,48\%$$

Cách 2: Gọi α là độ điện li của dung dịch HA



	HA	$\rightleftharpoons H^+$	$+ \quad A^-$	K_a
C	C			
[ ]	$C(1-\alpha)$	αC	αC	

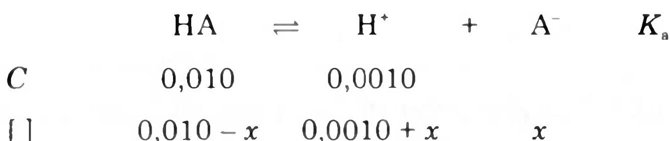
Theo ĐLTDKL:

$$\frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = K_a \rightarrow \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = K_a$$

$\rightarrow C\alpha^2 + K_a.\alpha - K_a = 0$. Thay $C = 0,010$; $K_a = 10^{-3,75}$

$\rightarrow \alpha = 0,1248 = 12,48\%$.

b) Khi có mặt HCl



	HA	$\rightleftharpoons \quad H^+$	$+ \quad A^-$	K_a
C	0,010	0,0010		
[ ]	$0,010 - x$	$0,0010 + x$	x	

$$\frac{(0,001 + x)x}{0,01 - x} = 10^{-3,75} \rightarrow x^2 + 0,001x + 10^{-3,75}x - 10^{-5,75} = 0$$

$x^2 + 1,178.10^{-3}x - 1,78.10^{-6} = 0 \rightarrow [A^-] = x = 8,69.10^{-4}\ M$.

Vậy $\alpha = \dfrac{8,69.10^{-4}}{0,01}.100\% = 8,69\%$.

Như vậy độ điện li của dung dịch giảm khi trong dung dịch có mặt axit mạnh HCl.

II.3.33.

a) Cho biết độ điện li của dung dịch axit HA 0,10 M là 1,31%. Tính pK_a.

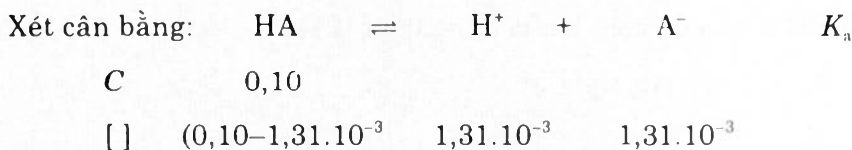
b) Độ điện li thay đổi thế nào nếu pha loãng dung dịch HA gấp 10 lần? Kết luận.

Lời giải:

a) Chấp nhận bỏ qua sự phân li của nước

Từ định nghĩa

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \rightarrow [H^+] = [A^-] = C.\alpha_{HA} = 0,10.1,31.10^{-2} = 1,31.10^{-3}$$



Xét cân bằng: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $\quad K_a$

$C \quad 0,10$

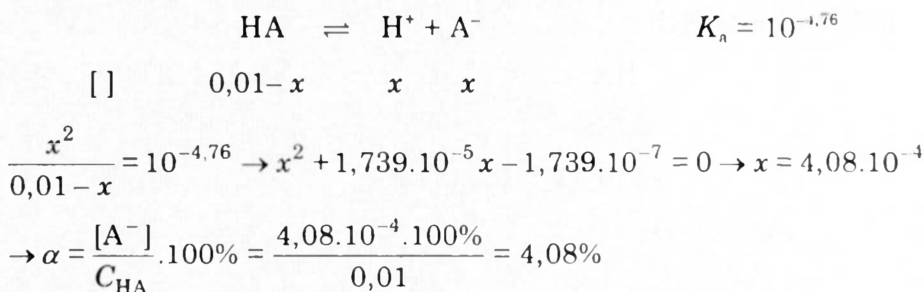
$[\,] \quad (0,10 - 1,31.10^{-3}) \quad 1,31.10^{-3} \quad 1,31.10^{-3}$

Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng trên:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(1,31.10^{-3})^2}{0,1 - 1,31.10^{-3}} = 1,739.10^{-5} = 10^{-4,76}$$

Kiểm tra giả thiết gần đúng: $K_a.C_{HA} = 10^{-5,76} >> K_w$, do đó việc bỏ qua sự phân li của nước ở trên là chấp nhận được. Vậy: $pK_a = 4,76$.

b) Pha loãng dung dịch HA thành 10 lần $\rightarrow C_{HA} = 0,01\ M$



$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a = 10^{-4,76}$

$[\,] \quad 0,01 - x \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x^2 + 1,739.10^{-5}x - 1,739.10^{-7} = 0 \rightarrow x = 4,08.10^{-4}$$

$$\rightarrow \alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}}.100\% = \frac{4,08.10^{-4}.100\%}{0,01} = 4,08\%$$

Như vậy khi pha loãng dung dịch, độ điện li tăng, nghĩa là độ điện li tỉ lệ nghịch với nồng độ.

II.3.34. Hãy thiết lập biểu thức tính phân số nồng độ α theo nồng độ $[H^+]$ và hằng số phân li axit K_a của mỗi dạng trong dung dịch axit HA $C\ mol/l$.

Lời giải: $\quad HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$

Từ định nghĩa $\alpha_{HA} = \dfrac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \dfrac{[HA]}{C_{HA}} = \dfrac{[HA]}{C}$ (1)

Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng trên:

$$[A^-] = \frac{K_a.[HA]}{[H^+]} \quad (2)$$

Mặt khác từ định luật BTNĐ ban đầu, ta có:

$$C = [HA] + [A^-] \quad (3)$$

Thay (2) vào (3) ta có: $C = [HA] + \dfrac{K_a.[HA]}{[H^+]} = [HA]\left(1 + \dfrac{K_a}{[H^+]}\right)$

$$\rightarrow [HA] = C\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = C\frac{h}{h + K_a} \quad (\text{với } h = [H^+]) \qquad (4)$$

$$\text{Từ (1) và (4)} \rightarrow \alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C} = \frac{h}{h + K_a} \qquad (5)$$

$$\alpha_{A^-} = 1 - \alpha_{HA} = 1 - \frac{h}{h + K_a} = \frac{K_a}{h + K_a} \qquad (6)$$

Hoặc có thể thiết lập biểu thức tính α_{A^-} từ định nghĩa $\alpha_A = \frac{[A^-]}{C}$ tương tự như trên.

II.3.35. Tính cân bằng và pH trong dung dịch axit axetic (kí hiệu là HAx) 0,010 *M*.

Lời giải: Cân bằng xảy ra trong dung dịch:

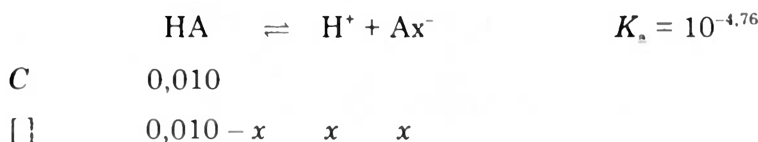


$$HAx \rightleftharpoons H^+ + Ax^- \qquad K_a = 10^{-4,76} \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (2)$$

So sánh cân bằng (1) và (2) ta có: $K_a.C_{HAx} = 10^{-4,76}.0,01 >> K_w = 10^{-14}$ do đó có thể bỏ qua cân bằng phân li của nước (nghĩa là chấp nhận $[OH^-] << [Ax^-]$ và tính theo cân bằng (1)):



	HA	$\rightleftharpoons$	H^+	+ Ax^-	$K_a = 10^{-4,76}$
C	0,010				
[ ]	$0,010 - x$		x	x	

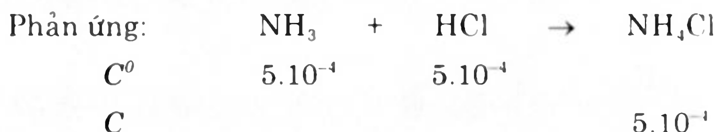
Giải phương trình tính được $x = 4,09.10^{-4} \rightarrow [H^+] = [Ax^-] \approx 4,1.10^{-4}$ *M*, $[HAx] \approx 9,6.10^{-3}$ *M*; pH = 3,39; $[OH^-] = 2,44.10^{-11}$ *M* << $[Ax^-]$. Như vậy cách giải gần đúng trên chấp nhận được.

II.3.36. Tính cân bằng trong dung dịch thu được sau khi trộn 20,00 *ml* dung dịch NH_3 $1,5.10^{-3}$ *M* với 40,00 *ml* dung dịch HCl $7,5.10^{-4}$ *M*.

Lời giải:

$$C^0_{NH_3} = \frac{1,5.10^{-3}.20}{60} = 5.10^{-4}\,M$$

$$C^0_{HCl} = \frac{7,5.10^{-4}.40}{60} = 5.10^{-4}\,M$$



Phản ứng:	NH_3	+	HCl	$\rightarrow$	NH_4Cl
C^0	5.10^{-4}		5.10^{-4}		
C					5.10^{-4}

TPGH: NH_4^+ $5.10^{-4}M$



Cân bằng: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $\qquad K_a = 10^{-9,24}$ (1)



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (2)

So sánh (1) và (2) ta thấy $K_a.C \approx K_w \rightarrow$ không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước.

ĐKP với MK là NH_4^+ và H_2O: $h = [H^+] = [NH_3] + [OH^-]$

$$h = \frac{K_a.[NH_4^+]}{h} + \frac{K_w}{h} \rightarrow h = \sqrt{K_a[NH_4^+] + K_w} \qquad (3)$$

Chấp nhận $[NH_4^+]_0 \approx C = 5.10^{-4}$ và thay vào (3) tính được:

$$h_1 = \sqrt{10^{-9.24}.5.10^{-4} + 10^{-14}} = 10^{-6,62}$$

Thay giá trị h_1 vào biểu thức:

$$[NH_4^+] = C_{NH_4^+}\frac{h}{h + K_a}$$ để tính lại $[NH_4^+]$ chính xác hơn

$$[NH_4^+]_1 = C_{NH_4^+}\frac{h_1}{h_1 + K_a} = 5.10^{-4}.\frac{10^{-6,26}}{10^{-6,26} + 10^{-9,24}} = 5.10^{-4} = [NH_4^+]_0$$

Kết quả lặp. Vậy $[H^+] = 10^{-6,26}$; $[OH^-] = 10^{-7,74}$; pH = 6,26;

$$[NH_4^+] = 5.10^{-4}; \ [NH_3] = 5.10^{-4}\frac{K_a}{h + K_a} \approx 5,2.10^{-7} \ (M).$$

II.3.37. Tính pH của dung dịch hiđroxylamin NH_2OH có nồng độ:

a) $1,0.10^{-3}M$ $\qquad$ b) $1,0.10^{-5}M$.

Lời giải:



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (1)



$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$ $\qquad K_b = 10^{-8,02}$ (2)

a) Với $C = 1,0.10^{-3}M$, ta có $K_b.C = 10^{-11,02} >> K_w \rightarrow$ tính theo (2) (nghĩa là chấp nhận bỏ qua sự phân li của nước, hay chấp nhận $[NH_3OH^+] >> [H^+]$):



$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-8,02}$$

C $\quad 10^{-3}$

[ ] $\quad 10^{-3} - x \qquad\qquad x \qquad x$

$\dfrac{x^2}{10^{-3} - x} = 10^{-8,02}$; giả thiết $x << 10^{-3} \rightarrow x = \sqrt{10^{-11,02}} = 10^{-5,51} << 10^{-3}$

Giả thiết gần đúng thỏa mãn. Vậy $[NH_3OH^+] = [OH^-] = 10^{-5,51} M$

$\rightarrow [H^+] = 10^{-8,49} M << [NH_3OH^+] = 10^{-5,51} M$ (thỏa mãn) $\rightarrow$ pH = 8,49.

b) Với $C = 1,0.10^{-5} M$

Do $K_b.C = 10^{-13,02} \approx K_w \rightarrow$ không thể bỏ qua sự phân li của nước.



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$



$$NH_2OH + H^+ \rightleftharpoons NH_3OH^+ \qquad K_a^{-1}$$

ĐKP với MK là NH_2OH và H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] - [NH_3OH^+] = K_w.h^{-1} - K_a^{-1}[NH_2OH]h$$

$$\rightarrow h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_a^{-1}[NH_2OH]}} \qquad (3)$$

Bước 1: Chấp nhận $[NH_2OH]_0 \approx C = 10^{-5} M$, thay vào (3), tính được $h_1 = 3,1.10^{-8} M$.

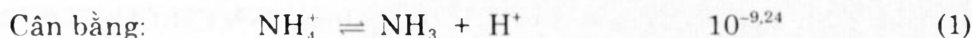
Tính lại $[NH_2OH]_1 = \dfrac{C.K_a}{K_a + h_1} = \dfrac{10^{-5}.10^{-5,98}}{10^{-5,98} + 10^{-7,51}} = 9,71.10^{-6} M$.

Bước 2: Thay giá trị $[NH_2OH]_1 = 9,71.10^{-6}$ vào (3) để tính lại $h_2 = 3,1.10^{-8} = h_1$. Kết quả lặp. Vậy $[H^+] = 3,1.10^{-8}$ và pH = 7,51.

II.3.38. Tính số *gam* NH_4Cl cần lấy để khi hoà tan vào 250 *ml* nước thì pH của dung dịch thu được bằng 5,00 (Coi thể tích không thay đổi trong quá trình hoà tan).

Lời giải:

Gọi số *gam* NH_4Cl cần lấy là $a \rightarrow C_{NH_4Cl} = \dfrac{a.1000}{53,5.250} = \dfrac{4a}{53,5}$ M



Cân bằng: $\quad NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad 10^{-9,24} \qquad (1)$



$\quad H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad 10^{-14} \qquad (2)$

Vì pH = 5,00 → $[H^+] = 10^{-5,00} >> [OH^-] = 10^{-9,00}$ → có thể bỏ qua cân bằng phân li của nước và tính theo (1)

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad 10^{-9,24}$$

$$C \quad \frac{4a}{53,5}$$

$$[\ ] \quad \frac{4a}{53,5} - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{\dfrac{4a}{53,5} - x} = 10^{-9,24} \text{ trong đó } x = 10^{-5,00};\ \frac{10^{-10}}{\dfrac{4a}{53,5} - 10^{-5}} = 10^{-9,24}$$

→ a = 2,32 (*gam*).

II.3.39. Tính số *gam* benzoat natri cần lấy để khi hoà tan vào 1 *lit* nước thì pH của dung dịch thu được bằng 7,50.

Lời giải :

Gọi a là số *gam* benzoat natri cần pha vào 1 *lit* nước

$$\rightarrow C_{C_6H_5COONa} = \frac{a}{144}$$

Cân bằng :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$



$$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^- \qquad K_b = 10^{-9,8} \qquad (2)$$

Vì pH = 7,50 ≈ 7,00 nên không thể bỏ qua (1).

Áp dụng ĐKP với MK là H_2O và $C_6H_5COO^-$:

$$h = [H^+] = [OH^-] - [C_6H_5COOH]$$

$$10^{-7,5} = 10^{-6,5} - \frac{a}{144} \cdot \frac{10^{-7,5}}{10^{-4,2} + 10^{-7,5}} = 10^{-6,5} - \frac{10^{-3,34}}{144} a$$

→ a = 0,0818 *gam*.

II.3.40. Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch CH_3COOH 0,100 *M* khi có mặt NaOH 0,005 *M*.

Lời giải :



Phản ứng: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

$\quad\quad 0{,}100 \quad\quad 0{,}005$

$\quad\quad 0{,}095 \quad\quad - \quad\quad 0{,}005$



$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad\quad K_a = 10^{-4,76}$

$C \quad 0{,}095 \quad\quad\quad\quad 0{,}005$

$[\ ] \quad (0{,}095 - x) \quad x \quad 0{,}005 + x$

$$\frac{x(x+0{,}005)}{(0{,}095-x)} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 3{,}09.10^{-4};$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}005 + 3{,}09.10^{-4} = 5{,}309.10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{C_{CH_3COOH}} = \frac{5{,}309.10^{-3}}{0{,}100}.100\% = 5{,}31\%.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.3.41.

a) Tính độ điện li của ion NH_4^+ trong dung dịch NH_4NO_3 0,10 *M*.

b) Trong số các chất sau đây, chất nào có ảnh hưởng đến độ điện li của ion NH_4^+ trong dung dịch NH_4NO_3: NH_3; HCl (loãng); NaOH (loãng); CH_3COONa; CH_3COOH; NaCl. Trong mỗi trường hợp, hãy viết biểu thức độ điện li của ion NH_4^+.

Trả lời: a) $\alpha = 7{,}59.10^{-5}$.

b) *Hướng dẫn*: Độ điện li của NH_4^+ phụ thuộc sự thay đổi nồng độ NH_3 hoặc H^+ do tương tác hoá học hoặc phân li.

II.3.42. a) Tính độ điện li của dung dịch axit HA (dung dịch A) có pH = 3,00 biết $pK_a = 5{,}00$.

b) Nếu pha loãng dung dịch A gấp 5 lần thì độ điện li của HA sẽ bằng bao nhiêu? Tính pH của dung dịch thu được.

Trả lời: a) $\alpha = 9{,}9.10^{-3}$.

b) $\alpha = 2{,}2\%$; pH = 3,35.

II.3.43. Thêm 15,00 *ml* dung dịch H_2SO_4 0,100 *M* vào 10,00 *ml* dung dịch NaOH 0,300 *M*. Tính cân bằng và pH của dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 7,42; $[HSO_4^-] = 2,28.10^{-7} M$; $[SO_4^{2-}] = 6,00.10^{-2} M$.

II.3.44. Tính cân bằng trong dung dịch $HClO_2$ 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 2,2; $[ClO_2^-] = 6,3.10^{-3} M$; $[HClO_2] = 3,7.10^{-3} M$.

II.3.45. Tính pH, độ điện li của dung dịch axit fomic 0,010 *M*. Độ điện li thay đổi ra sao khi có mặt của NH_4Cl 1,00 *M*?

Trả lời: pH = 2,90; α = 12,48%; α không thay đổi.

II.3.46. Tính độ điện li của dung dịch axit axetic có pH = 2,90.

Trả lời: α = 1,36%.

II.3.47. Thiết lập biểu thức tính phân số nồng độ α của mỗi dạng trong dung dịch HA C_1 *mol/l* và NaA C_2 *mol/l*.

★**II.3.48.** Dựng giản đồ phụ thuộc α – pH trong dung dịch HCOOH 0,010 *M*.

II.3.49. Tính phân số nồng độ α của CH_3COOH và của CH_3COO^- trong dung dịch CH_3COOH 0,010 *M* ở pH = 4,00.

Trả lời: $\alpha_{CH_3COOH} = 85,2\%$; $\alpha_{CH_3COO^-} = 14,8\%$

II.3.50. Tính phân số nồng độ α của HA và A^- trong dung dịch HA *C mol/l* nếu pH = pK_a.

Trả lời: $\alpha_{HA} = \alpha_{A^-} = 0,5$.

II.3.51. Tính phân số nồng độ α của NH_3 và NH_4^+ trong dung dịch NH_3 0,10 *M* ở pH = 11,00.

Trả lời: $\alpha_{NH_4^+} = 1,71\%$; $\alpha_{NH_3} = 98,29\%$.

II.3.52. Tính phân số nồng độ α của HSO_4^-, SO_4^{2-} trong dung dịch H_2SO_4 0,010 *M*.

Hướng dẫn: Tính $[H^+]$ trong dung dịch H_2SO_4 0,010 *M* từ đó tính $\alpha_{HSO_4^-}$ và $\alpha_{SO_4^{2-}}$.

Trả lời: $\alpha_{HSO_4^-} = 0,58$; $\alpha_{SO_4^{2-}} = 0,42$.

II.3.53. Tính độ điện li của HSO_4^- trong dung dịch $NaHSO_4$ 0,10 *M* khi có mặt NaOH 0,05 *M*.

Trả lời: 57,42%.

II.3.54. Dung dịch CH_3NH_2 0,010 *M* có pH = 10,60. Tính phân số nồng độ của CH_3NH_2.

Trả lời: $\alpha_{CH_3NH_2} = 0,50$.

II.3.55. Tính cân bằng và pH trong dung dịch HCOONa $1,00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: pH = 7,88; [HCOOH] = $7,43.10^{-7}$ *M*; $[HCOO^-] \approx 1,00.10^{-2}$ *M*.

II.3.56. Pha loãng 10,00 *ml* dung dịch piriđin $1,00.10^{-2}$ *M* thành 1 *lit*. Tính pH của dung dịch trước (pH_t) và sau khi pha loãng (pH_s).

Trả lời: pH_t = 8,61; pH_s = 7,63.

II.3.57. Tính số *gam* KCN phải lấy để khi hòa tan trong 100,00 *ml* nước thì thu được dung dịch có pH = 11,00 (bỏ qua sự thay đổi thể tích trong quá trình hòa tan).

Trả lời: 0,2968 *gam*.

II.3.58. Tính pH của dung dịch HCN $1,00.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: pH = 6,63.

II.3.59. Tính pH của dung dịch NH_3 0,0100 *M*.

Trả lời: pH = 10,62.

II.3.60. Trộn 20,00 *ml* dung dịch CH_3COONa 0,15 *M* với 10,00 *ml* dung dịch HCl 0,30 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 2,88.

II.3.61. Biết pH của dung dịch NH_2OH 0,0010 *M* là 8,49; pH của dung dịch C_5H_5N $1,00.10^{-5}$ *M* là 7,20. Hãy tính hằng số phân li của các axit liên hợp.

Trả lời: 5,98 và 5,18.

★**II.3.62.** Thiết lập phương trình tổng quát để tính pH trong dung dịch:

a) Đơn axit yếu HA *C mol/l*, có hằng số phân li là K_a.

b) Đơn bazơ yếu NaA *C mol/l*.

Hướng dẫn: Tổ hợp ĐKP, ĐLTDKL và định luật BTNĐ ban đầu dẫn đến phương trình bậc ba với $[H^+] = h$.

Trả lời: a) $h^3 + K_a.h^2 - (C.K_a + K_w).h - K_w.K_a = 0$

b) $h^3 + (K_a + C).h^2 - K_w.h - K_w.K_a = 0$

II.3.63. Tính nồng độ của dung dịch piriđin (C_5H_5N) biết rằng pH của dung dịch này là 8,67.

Trả lời: : $C = 0,0129\ M \approx 0,013\ M$.

II.3.64. Thêm 1,00 *ml* dung dịch CH_3COONa 0,0020 *M* vào 99,00 *ml* dung dịch NaCl. Tính pH của dung dịch hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 7,17.

II.3.65. Tính pH và phân số nồng độ α của các dạng trong dung dịch axit propanoic 0,0010 *M*.

Trả lời: pH = 3,96; $\alpha_{HA} = 0,89$; $\alpha_{A} = 0,11$.

3.66. Tính pH của các dung dịch:

a) Axit benzoic C_6H_5COOH 0,0010 *M*.

b) Đimetylamin $(CH_3)_2NH$ 0,020 *M*.

Trả lời: a) pH = 3,65; b) pH = 11,54.

★**II.3.67.** Tính pH của dung dịch HF 0,010 *M*, biết rằng trong dung dịch ngoài cân bằng phân li axit, còn có quá trình tạo phức proton HF_2^-.

Trả lời: pH = 2,64.

II.3.68. Tính nồng độ dung dịch H_2SO_4 sao cho pH của dung dịch bằng 2,00.

Trả lời: $C = 6,67.10^{-3}\ M$.

II.3.69. Tính pH của dung dịch NaF 0,050 *M*, kể cả quá trình tạo phức proton HF_2^-

Trả lời: pH = 8,00.

★**II.3.70.** Thực hiện phép tính đối với bài **II.3.63** có kể đến hiệu ứng lực ion.

Trả lời: $C \approx 0,013\ M$ (vì lực ion nhỏ và $K_a^c = K_a$).

★**II.3.71.** Thực hiện phép tính đối với bài **II.3.65** có kể đến hiệu ứng lực ion.

Trả lời: pH = 3,957 ≈ 3,96.

3.3. HỖN HỢP CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZƠ

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

1. Hỗn hợp axit mạnh HY C_1 *mol/l* và các axit yếu HA nồng độ C_2 *mol/l*

Trong dung dịch có các quá trình:



$$HY \rightarrow H^+ + Y^- \qquad (II.10)$$

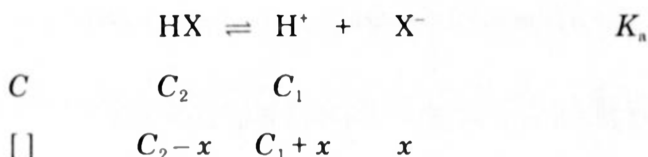


$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^- \qquad K_a \qquad (II.11)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.12)$$

Do sự có mặt của axit mạnh HY, trong đa số trường hợp dung dịch có phản ứng axit nên có thể bỏ qua sự phân li của nước và thành phần của dung dịch được tính theo ĐLTDKL cho cân bằng (II.11), trong đó có kể đến sự có mặt của nồng độ ion H^+ do axit mạnh phân li ra.



	HX ⇌	H^+ +	X^-	K_a
C	C_2	C_1		
[ ]	$C_2 - x$	$C_1 + x$	x	

Ta có
$$K_a = \frac{(C_1 + x).x}{C_2 - x} \qquad (II.13)$$

2. Hỗn hợp bazơ mạnh XOH C_1 *mol/l* và các bazơ yếu A^- nồng độ C_2 *mol/l*

Trong hệ xảy ra các quá trình sau:



$$XOH \rightarrow X^+ + OH^- \qquad (II.14)$$



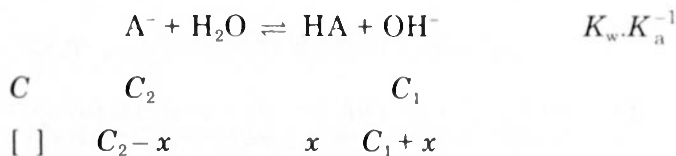
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.15)$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_w.K_a^{-1} \qquad (II.16)$$

Tương tự như trên, do sự có mặt của bazơ mạnh XOH nên có thể coi quá trình phân li của nước là không đáng kể, do đó việc tính cân bằng dựa

vào cân bằng (II.16) có kể đến nồng độ của ion OH^- C_1 *mol/l* do XOH phân li ra:



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_w.K_a^{-1}$$

C	C_2		C_1
[ ]	$C_2 - x$	x	$C_1 + x$

Ta có $$K_w.K_a^{-1} = \frac{(C_1 + x).x}{C_2 - x} \qquad (II.17)$$

3. Hỗn hợp các đơn axit HA_1 (C_1 *mol/l*, K_{a1}), HA_2 (C_2 *mol/l*, K_{a2})

Các cân bằng xảy ra :



$$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^- \qquad K_{a1} \qquad (II.18)$$



$$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^- \qquad K_{a2} \qquad (II.19)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.20)$$

Nếu $K_{a1}.C_1 >> K_{a2}.C_2 >> K_w$ thì thành phần cân bằng của hệ có thể được tính theo (II.18) như đối với dung dịch chứa đơn axit HA_1.

Trong trường hợp các cân bằng xảy ra tương đương (tức là $K_{a1}.C_1 \approx K_{a2}.C_2 \approx K_W$) thì tiến hành tính lặp gần đúng theo ĐKP:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [A_1^-] + [A_2^-] \qquad (II.21)$$

Sau khi tổ hợp cần thiết ta có :

$$h = \sqrt{K_{a1}[HA_1] + K_{a2}[HA_2] + K_w} \qquad (II.22)$$

Để tính gần đúng bước 1 (giá trị h_1) chấp nhận $[HA_i]_0 = C_i$. Thay h_1 vào (II.23) để tính lại $[HA_i]_1$:

$$[HA_i] = C_i.\alpha_i = C_i.\frac{h}{K_{ai} + h} \qquad (II.23)$$

Thay các giá trị $[HA_i]_1$ vừa tính được vào (II.22) để tính gần đúng bước 2 (giá trị h_2) và tiếp tục tính lặp cho đến hội tụ.

4. Hỗn hợp các đơn bazơ A_1^- (C_1 mol/l, K_{b1}) và A_2^- (C_2 mol/l, K_{b2})

Các quá trình :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.24)$$



$$A_1^- + H_2O \rightleftharpoons HA_1 + OH^- \qquad K_{b1} \qquad (II.25)$$



$$A_2^- + H_2O \rightleftharpoons HA_2 + OH^- \qquad K_{b2} \qquad (II.26)$$

Việc tính toán cân bằng đối với hỗn hợp các đơn bazơ được tiến hành tương tự như đối với các đơn axit:

Nếu $C_1.K_{b1} >> C_2.K_{b2} >> K_w$ thì có thể tính toán theo cân bằng (II.25).

Nếu $C_1.K_{b1} \approx C_2.K_{b2} \approx K_w$ thì phải tính lặp theo ĐKP:

$$h = [H^+] = [OH^-] - [HA_1] - [HA_2]$$

hay

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_{a1}^{-1}.[A_1^-] + K_{a2}^{-1}.[A_2^-]}} \qquad (II.27)$$

Để tính gần đúng có thể chấp nhận $[A_i^-] = C_i$ và sau đó kiểm tra lại $[A_i^-]$ theo biểu thức: $[A_i^-] = C_i.\alpha_i = C_i.\dfrac{K_{ai}}{K_{ai} + h}$

5. Hỗn hợp các axit yếu HA (C_a mol/l) và bazơ liên hợp A^- (C_b mol/l).

Trong dung dịch ngoài cân bằng phân li của nước còn có cân bằng :



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a \qquad (II.29)$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b \qquad (II.30)$$

Nếu giá trị $[H^+] = K_a\dfrac{[HA]}{[A^-]} \approx K_a\dfrac{C_a}{C_b} > 10^{-7}$ (dung dịch có phản ứng axit) thì việc đánh giá thành phần cân bằng của hệ được tính theo (II.29).

Nếu $K_a\dfrac{C_a}{C_b} < 10^{-7}$ (môi trường bazơ) thì tính toán cân bằng dựa vào (II.30). Trong trường hợp $K_a\dfrac{C_a}{C_b} \approx 10^{-7}$ thì phải kể đến sự phân li của nước và tính theo ĐKP:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [A^-] - C_b \text{ hoặc } h = [OH^-] - [HA] + C_a \qquad (II.31)$$

Trong trường hợp C_a, $C_b >> h$, K_w/h và K_a, K_b không quá bé thì có thể tính gần đúng pH của hỗn hợp đơn axit (C_a) và bazơ liên hợp (C_b):

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (II.32)$$

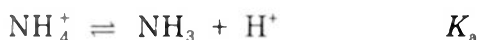
BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.3.72. Tính pH của hỗn hợp gồm HCl $2,00.10^{-4}M$ và NH_4Cl $1,00.10^{-2}M$.

Lời giải:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

Vì $C_{H^+} = C_{HCl} = 2.10^{-4} >> 10^{-7}$ và $K_a.C_{NH_4^+} >> K_w$ do đó có thể bỏ qua sự phân li của nước và tính theo cân bằng



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$$

	NH_4^+	NH_3	H^+
C	10^{-2}		2.10^{-4}
[ ]	$10^{-2} - x$	x	$2.10^{-4} + x$

Việc giải phương trình: $\dfrac{(2.10^{-4} + x)}{10^{-2} - x} = 10^{-9,24}$ cho kết quả $x = 2,88.10^{-8}$.

Vậy $[H^+] = 2.10^{-4} + 2,88.10^{-8} \cong 2.10^{-4}\ M \rightarrow pH = 3,70$.

II.3.73. Hòa tan 0,5350 *gam* NH_4Cl vào 400,0 *ml* dung dịch NaOH $2,51.10^{-2}M$. Tính pH của dung dịch thu được (bỏ qua sự thay đổi của thể tích).

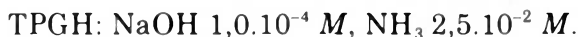
Lời giải:

$$C_{NH_4Cl} = \frac{0,5350.1000}{53,5.400} = 2,5.10^{-2}\ M$$

Phản ứng: $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$2,50.10^{-2} \quad 2,51.10^{-2}$

$1,0.10^{-4} \quad 2,50.10^{-2}$



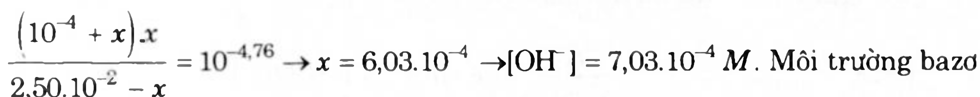
TPGH: NaOH $1,0.10^{-4}$ *M*, NH_3 $2,5.10^{-2}$ *M*.

Vì $C_{OH^-} = 10^{-4} >> 10^{-7}$ và $K_b.C_{NH_3} >> K_w$, nên tính pH theo cân bằng sau:

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad 10^{-4,76}$

$C \quad 2,50.10^{-2} \qquad\qquad 10^{-4}$

$[\,] \quad 2,50.10^{-2} - x \qquad x \qquad x + 10^{-4}$



$\dfrac{(10^{-4} + x)x}{2,50.10^{-2} - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 6,03.10^{-4} \rightarrow [OH^-] = 7,03.10^{-4}$ *M*. Môi trường bazơ

$\rightarrow$ việc bỏ qua sự phân li của nước là hợp lí. Vậy pH = 10,85.

★**II.3.74.** Thêm một giọt ($V = 0,03$ *ml*) dung dịch KOH 0,084 *M* vào 100 *ml* dung dịch HCOOH $2,45.10^{-5}$ *M*. Tính pH của dung dịch thu được (coi thể tích thay đổi không đáng kể khi thêm KOH).

Lời giải :

$$C_{KOH} = \frac{0.084.0.03}{100} = 2.52.10^{-5}\,M$$

Phản ứng: $KOH + HCOOH \rightarrow HCOOK + H_2O$

$2,52.10^{-5} \quad 2,45.10^{-5}$

$7.10^{-7} \qquad - \qquad 2,45.10^{-5}$



TPGH: KOH 7.10^{-7} *M*; HCOOK $2,45.10^{-5}$ *M*

Cân bằng : $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

7.10^{-7}



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$

$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b = K_w.K_a^{-1} = 10^{-10,25}$



Vì $C_{OH^-} = 7.10^{-7}$ và $K_b.C_{HCOO^-} \approx K_w$, do đó không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước. ĐKP với MK là OH^-, $HCOO^-$ và H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] - C_{OH^-} - [HCOOH] = \frac{K_w}{h} - 7.10^{-7} - K_a^{-1}[HCOO^-].h$$

$$(1 + K_a^{-1}[HCOO^-])h^2 + 7.10^{-7}h - K_w = 0 \qquad (1)$$

Chấp nhận: $[HCOO^-]_0 = C_{HCOO^-} = 2{,}45.10^{-5}$ và thay vào (1) để tính gần đúng bước 1 (giá trị h_1):

$$(1 + 10^{3,75}.2{,}45.10^{-5}).h^2 + 7.10^{-7}.h - 10^{-14} = 0 \rightarrow h_1 = 1{,}40.10^{-8}$$

Thay giá trị h_1 vào biểu thức:

$$[HCOO^-] = 2{,}45.10^{-5}.\frac{K_a}{K_a + h} \text{ để tính lại } [HCOO^-]:$$

$$[HCOO^-]_1 = 2{,}45.10^{-5}.\frac{10^{-3,75}}{10^{-3,75} + 1{,}4.10^{-8}} \approx 2{,}45.10^{5} \approx [HCOO^-]_0$$

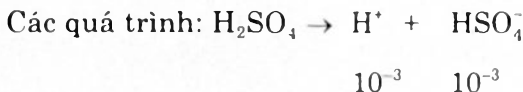
Kết quả lặp. Vậy $h = 1{,}4.10^{-8}$ M → pH = 7,85.

II.3.75. Tính pH và cân bằng trong dung dịch thu được khi trộn 50,00 *ml* NH_3 $2{,}00.10^{-3}$ M với 50,00 *ml* H_2SO_4 $2{,}00.10^{-3}$ M.

Lời giải:

$$C_{NH_3} = \frac{2.10^{-3}.50}{100} = 1{,}00.10^{-3}\ M$$

$$C_{H_2SO_4} = \frac{2.10^{-3}.50}{100} = 1{,}00.10^{-3}\ M$$

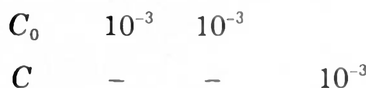


Các quá trình: $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$

10^{-3} 10^{-3}



$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ $\qquad K_a^{-1} = 10^{9,24}$



	NH_3	H^+	NH_4^+
C_0	10^{-3}	10^{-3}	
C	–	–	10^{-3}

TPGH: HSO_4^- $1,00.10^{-3}M$, NH_4^+ $1,00.10^{-3}M$



$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_a' = 10^{-2} \qquad (1)$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \qquad K_a = 10^{-9,24} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (3)$$

So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_a'.C_{HSO_4^-} >> K_a.C_{NH_4^+} >> K_w \rightarrow$ cân bằng (1) là chủ yếu :

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_a' = 10^{-2}$$

C $\quad 10^{-3}$

$[\,]$ $\quad 10^{-3} - h \quad h \quad h$

$$\frac{h^2}{10^{-3} - h} = 10^{-2} \rightarrow h = 9,16.10^{-4} \rightarrow [H^+] = [SO_4^{2-}] = h = 9,16.10^{-4}\ M$$

$[HSO_4^-] = 8,40.10^{-5}\ M$; $\quad [OH^-] = 1,09.10^{-11}\ M$

$$[NH_4^+] = 10^{-3}.\frac{9,16.10^{-4}}{9,16.10^{-4} + 10^{-9,24}} \approx 1,00.10^{-3}\ M$$

$$[NH_3] = 10^{-3}.\frac{10^{-9,24}}{9,16.10^{-4} + 10^{-9,24}} \approx 6,28.10^{-10}\ M$$

Rõ ràng $[SO_4^{2-}] >> [NH_3] >> [OH^-]$ nên việc tính toán gần đúng theo (1) là hoàn toàn hợp lí. Vậy pH = 3,04.

II.3.76. Tính pH trong dung dịch gồm HCN $1,00.10^{-4}\ M$ và $CH_3NH_3^+$ $2,00.10^{-3}\ M$.

Lời giải:



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad K_a = 10^{-9,35} \qquad (1)$$



$$CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + CH_3NH_2 \qquad K_a' = 10^{-10,60} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

So sánh (1), (2) và (3) ta thấy: $K_a.C_{HCN} \approx K_a'.C_{CH_3NH_3^+} \approx K_w \rightarrow$ cả ba

cân bằng xảy ra ở mức độ tương đương nhau → tính cân bằng của hệ theo ĐKP:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [CN^-] + [CH_3NH_2]$$

$$\rightarrow h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a.[HCN]}{h} + \frac{K_a^{'}.[CH_3NH_3^+]}{h}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{K_w + K_a.[HCN] + K_a^{'}.[CH_3NH_3^+]} \qquad (4)$$

Trước hết chấp nhận $[HCN]_o \approx C_{HCN} = 1{,}00.10^{-4}\ M$; $[CH_3NH_3^+] = 2{,}00.10^{-3} M$ và thay vào (4), tính được $h_1 = 3{,}245.10^{-7} M$.

Thay giá trị h_1 vừa tính được để tính lại $[HCN]_1$ và $[CH_3NH_3^+]_1$ theo các biểu thức :

$$[HCN] = C_{HCN} \frac{h}{K_a + h} \qquad (5)$$

$$[CH_3NH_3^+] = C_{CH_3NH_3^+} \frac{h}{K_a^{'} + h} \qquad (6)$$

$$[HCN]_1 = 10^{-4}.\frac{3{,}24.10^{-7}}{10^{-9,35} + 3{,}24.10^{-7}} \approx 10^{-4} = [HCN]_0$$

$$[CH_3NH_3^+]_1 = 2.10^{-3}.\frac{3{,}24.10^{-7}}{10^{-10,60} + 3{,}24.10^{-7}} \approx 2.10^{-3} = [CH_3NH_3^+]_0$$

Kết quả lặp lại. Vậy $h = 3{,}24.10^{-7} \rightarrow pH = 6{,}49$.

II.3.77. Tính pH của hỗn hợp thu được khi trộn 30,00 *ml* dung dịch trimetylamin $1{,}667.10^{-3}M$ với 20,00 *ml* dung dịch hiđroxylamin $2{,}50.10^{-3}M$.

Lời giải:

$$C_{(CH_3)_3N} = \frac{1{,}667.10^{-3}.30}{50} = 1{,}00.10^{-3} M$$

$$C_{NH_2OH} = \frac{2{,}50.10^{-3}.20}{50} = 1{,}00.10^{-3} M$$

Các quá trình xảy ra trong dung dịch :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$

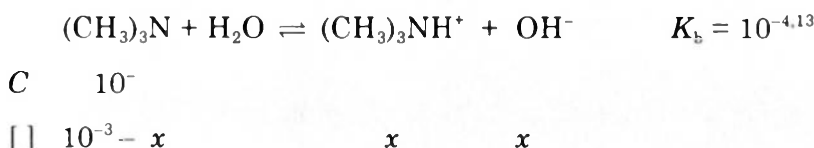


$$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,13} \qquad (2)$$



$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_b' = 10^{-8,02} \qquad (3)$$

Ta thấy $K_b.C_{(CH_3)_3N} = 10^{-7,13} >> K_b'C_{NH_2OH} = 10^{-11,02} >> K_w = 10^{-14}$, do đó cân bằng (2) sẽ quyết định pH của hệ :



$$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,13}$$

C $\quad 10^{-}$

$[\ ]$ $\quad 10^{-3} - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x$

Ta có $\dfrac{x^2}{10^{-3} - x} = 10^{-4,13}$. Giải phương trình cho kết quả

$$[OH^-] = x = 2,38.10^{-4} = [(CH_3)_3NH^+]$$

Kiểm tra điều kiện: $[H^+] = 10^{-14}/2,38.10^{-4} = 4,20.10^{-11} = 10^{-10,38}$

$$[NH_3OH^+] = 10^{-3}.\frac{4,2.10^{-11}}{4,2.10^{-11} + 1,05.10^{-6}} = 4,00.10^{-8}$$

Ta thấy $[(CH_3)_3NH^+] >> [NH_3OH^+] >> [H^+]$, nghĩa là việc tính toán theo cân bằng (2) là hợp lí. Vậy pH = 10,38.

★**II.3.78.** Trộn 15,00 *ml* dung dịch CH_3COONa 0,030 *M* với 30,00 *ml* dung dịch HCOONa 0,15 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Lời giải:

$$C_{CH_3COO^-} = \frac{0,03.15}{45} = 0,010\ M$$

$$C_{HCOO^-} = \frac{0,15.30}{45} = 0,100\ M$$



Các cân bằng: $\quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = 10^{-9,24} \qquad (2)$$



$$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^- \qquad K_b' = 10^{-10,25} \qquad (3)$$

Do $K_b.C_{CH_3COO^-} = 10^{-11,24} \approx K'_b.C_{HCOO^-} = 10^{-11,25}$ cho nên không thể tính gần đúng theo một cân bằng.

ĐKP: $h = [H^+] = [OH^-] - [CH_3COOH] - [HCOOH]$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_a^{-1}[CH_3COO^-] + (K'_a)^{-1}[HCOO^-]}} \qquad (4)$$

Chấp nhận $[CH_3COO^-]_0 = 0,010$; $[HCOO^-]_0 = 0,10$ và thay vào (4) để tính h_1:

$$h_1 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 10^{4,76}.10^{-2} + 10^{3,75}.10^{-1}}} = 2,96.10^{-9}$$

Từ giá trị h_1 tính lại $[CH_3COO^-]_1$ và $[HCOO^-]_1$ theo các biểu thức:

$$[CH_3COO^-]_1 = 0,010\frac{10^{-4,76}}{10^{-4,76} + 2,96.10^{-9}} \approx 0,010 = [CH_3COO^-]_0$$

$$[HCOO^-]_1 = 0,10\frac{10^{-3,75}}{10^{-3,75} + 2,96.10^{-9}} \approx 0,10 = [HCOO^-]_0$$

Kết quả lặp. Vậy $h = 2,96.10^{-9} = 10^{-8,53} \rightarrow pH = 8,53$.

II.3.79. Tính pH trong các hỗn hợp sau :

a) Trộn 15,00 *ml* dung dịch CH_3COOH $1,00.10^{-2}$ *M* với 10,00 *ml* dung dịch NaOH $5,00.10^{-3}$ *M*.

b) Trộn 10,00 *ml* NaOH $1,00.10^{-3}$ *M* với 10,00 *ml* CH_3COOH $1,01.10^{-3}$ *M*, pha loãng hỗn hợp thành 1 *lit*.

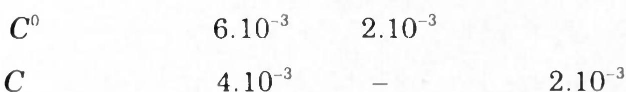
Lời giải:

a) $$C_{CH_3COOH} = \frac{10^{-2}.15}{25} = 6,00.10^{-3}M$$

$$C_{NaOH} = \frac{5.10^{-3}.10}{25} = 2,00.10^{-3}M$$



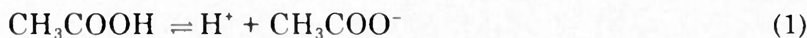
Phản ứng: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$



C^0 $\quad 6.10^{-3} \quad 2.10^{-3}$

C $\quad 4.10^{-3} \quad - \quad 2.10^{-3}$

TPGH: CH_3COOH $4{,}00.10^{-3}M$ và CH_3COONa $2{,}00.10^{-3}M$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (2)$$

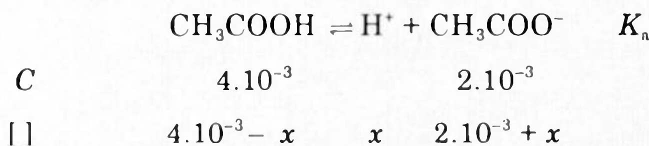


$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad (3)$$

Tính gần đúng :

$$[H^+] = K_a.\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \approx K_a.\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} = 10^{-4,76}.\frac{4.10^{-3}}{2.10^{-3}} \gg 10^{-7}$$

Do đó dự đoán hỗn hợp có phản ứng axit, và có thể giải gần đúng theo cân bằng phân li của axit axetic (1), trong đó phải kể đến sự có mặt của nồng độ CH_3COO^- có trong dung dịch, nghĩa là chấp nhận $[H^+]$, $[CH_3COO^-] >> [OH^-]$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a$$

C $\quad 4.10^{-3} \qquad\qquad 2.10^{-3}$

$[\ ]$ $\quad 4.10^{-3} - x \qquad x \qquad 2.10^{-3} + x$

Ta có $\dfrac{\left(2.10^{-3} + x\right).x}{4.10^{-3} - x} = K_a = 10^{-4,76}$. Kết quả giải phương trình cho ta $x = 3{,}48.10^{-5}$.

Kiểm tra điều kiện (4): $[H^+] = x = 3{,}48.10^{-5}$

$\rightarrow [OH^-] = 2{,}87.10^{-10} << [H^+]$ (thoả mãn)

$[CH_3COO^-] = 2.10^{-3} + x = 2{,}03.10^{-3} >> [OH^-]$ (thoả mãn)

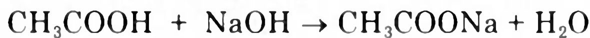
Vậy việc tính $[H^+]$ của hệ theo cân bằng (1) là hoàn toàn hợp lí và $pH = -lg3{,}48.10^{-5} = 4{,}46$.

Ta có thể tính gần đúng theo (II.32):

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} = 4{,}76 + \lg\frac{2.10^{-3}}{4.10^{-3}} = 4{,}46 \text{ (bởi vì } C_a, C_b >> [H^+], [OH^-])$$

b) $C_{CH_3COOH} = \dfrac{1,01.10^{-3}.10}{10^3} = 1,01.10^{-5} M.$

$$C_{NaOH} = \frac{1,00.10^{-3}.10}{10^3} = 1,00.10^{-5} M.$$



$$CH_3COOH \ + \ NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$1,01.10^{-5} \qquad 1,00.10^{-5}$$

$$1,00.10^{-7} \qquad - \qquad 1,00.10^{-5}$$

TPGH: CH_3COOH $1,00.10^{-7} M$; CH_3COO^- $1,00.10^{-5} M$.

Không thể áp dụng công thức tính pH gần đúng (II.32) vì:

$$pH = 4,76 + \lg\frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 6,76 \approx 7,00$$

và C_a rất bé, không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước. Áp dụng ĐKP với mức không là CH_3COOH và H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] - C_{CH_3COO^-}$$

$$h = \frac{K_w}{h} + \frac{K_a.[CH_3COOH]}{h} - 1,00.10^{-5}$$

$$\rightarrow h^2 + 1,00.10^{-5}.h - (K_w + K_a.[CH_3COOH]) = 0 \qquad (5)$$

Chấp nhận $[CH_3COOH]_o \approx C_{CH_3COOH} = 1,00.10^{-7}$ và thay vào (5) để tính h_1.

$$h_1^2 + 10^{-5}h - (10^{-14} + 10^{-4,76}.10^{-7}) = 0 \rightarrow h_1 = 1,72.10^{-7}$$

Thay giá trị h_1 vào biểu thức tính lại $[CH_3COOH]_1$:

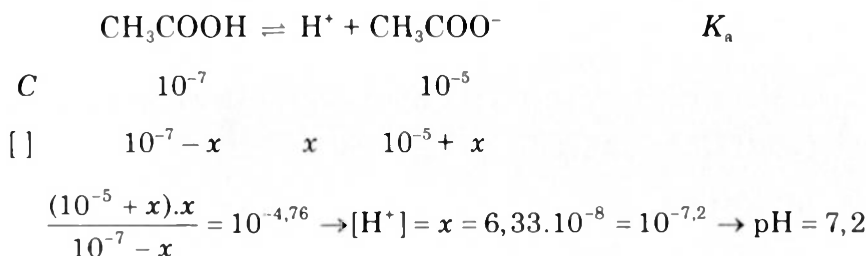
$$[CH_3COOH]_1 = (C_{CH_3COOH} + C_{CH_3COO^-}).\frac{h_1}{h_1 + K_a} = 9,87.10^{-8}$$

Thay $[CH_3COOH]_1 = 9,87.10^{-8}$ vào (5) để tính lại giá trị h_2:

$$h_2^2 + 10^{-5}.h_2 - (10^{-14} + 10^{-4,76}.9,87.10^{-8}) = 0 \rightarrow h_2 = 1,70.10^{-7} \approx h_1$$

Kết quả lặp lại. Vậy $h = 1,70.10^{-7} M = 10^{-6,77} \rightarrow pH = 6,77 < 7.$

Chú ý: Nếu tính pH của dung dịch theo cân bằng phân li của axit như trong trường hợp a):



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a$$

$C \qquad 10^{-7} \qquad\qquad 10^{-5}$

$[\,] \qquad 10^{-7} - x \qquad x \qquad 10^{-5} + x$

$$\frac{(10^{-5} + x).x}{10^{-7} - x} = 10^{-4,76} \rightarrow [H^+] = x = 6,33.10^{-8} = 10^{-7,2} \rightarrow pH = 7,2$$

Như vậy nếu bỏ qua cân bằng phân li của nước thì pH = 7,2 > 7! và nếu áp dụng (II.32) thì như đã thấy ở trên

$$pH = 4,76 + \lg\frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 6,76 < 6,77.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.3.80. Tính pH của dung dịch $HClO_4$ $1,00.10^{-2}$ *M* và NH_4Cl $2,50.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: pH = 2,00.

II.3.81. Dung dịch HBr *C mol/l* và HCOOH $5,00.10^{-2}$ *M* có pH = 1,30. Tính nồng độ *C* của HBr.

Trả lời: $C = 10^{-1,3}$ *M* = 0,0499 *M*.

II.3.82. Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 1,85.

II.3.83. Trộn 40,00 *ml* dung dịch HCl $2,5.10^{-2}$ *M* với *V ml* dung dịch CH_3COOH $1,667.10^{-4}$ *M* thu được dung dịch có pH = 2,00. Tính thể tích dung dịch CH_3COOH cần lấy.

Trả lời: *V* = 60,00 *ml*.

★**II.3.84.** Tính pH của hỗn hợp thu được khi trộn 10,00 *ml* $HClO_4$ 0,010 *M* với 990 *ml* HF $1,011.10^{-3}$ *M* (có kể đến quá trình tạo phức proton của HF).

Hướng dẫn: Tính lặp gần đúng theo phương trình bảo toàn proton với mức không là HF, $HClO_4$, H_2O: $[H^+] = [ClO_4^-] + [OH^-] + [F^-] + [HF_2^-]$.

Trả lời: pH = 3,21.

II.3.85. Tính pH trong dung dịch gồm KOH 0,0040 *M* và propionat natri NaA 0,050 *M* ($K_a = 1,34.10^{-5}$).

Trả lời: pH = 11,60.

II.3.86. Thêm 2,00 *ml* dung dịch NaOH $3,00.10^{-4}$ *M* vào 998,00 *ml* dung dịch CH_3COONa $5,00.10^{-4}$ *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 7,96.

II.3.87. a) Tính pH trong dung dịch gồm NaCN $1,0.10^{-3}$ *M* và NaOH $5,0.10^{-3}$ *M*.

b) Thêm 1 giọt (*V* = 0,03 *ml*) NaOH 2.10^{-3} *M* vào 300 *ml* dung dịch NaCN $1,0.10^{-3}$ *M* (bỏ qua sự thay đổi thể tích khi thêm NaOH). Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: a) pH = 11,70; b) pH = 10,14.

II.3.88. Hòa tan *a gam* NaOH vào 1 *lit* dung dịch NH_4Cl $1,096.10^{-4}$ *M* thu được dung dịch có pH = 9,60. Tính *a* (coi thể tích không đổi trong quá trình hòa tan).

Trả lời: *a* ≈ 0,0046 *gam*.

II.3.89. Thêm một giọt (*V* = 0,03 *ml*) dung dịch NaOH 0,23 *M* vào 100,00 *ml* hỗn hợp gồm pyriđin (Py) $2,00.10^{-4}$ *M* và $NaNO_2$ $5,00.10^{-3}$ *M*. Tính thành phần cân bằng của hệ thu được (bỏ qua sự thay đổi thể tích khi thêm NaOH).

Trả lời: $[H^+] = 1,45.10^{-10}$ *M*; $[NO_2^-] = 5,0.10^{-3}$ *M*; $[HNO_2] = 1,41.10^{-9}$ *M*; $[Py] = 2,0.10^{-4}$ *M*; $[PyH^+] = 4,92.10^{-9}$ *M*; pH = 9,84.

II.3.90. Tính pH và thành phần cân bằng trong dung dịch axit axetic HAx $1,00.10^{-3}$ *M*, axit propionic HA $4,00.10^{-2}$ *M* (pK_a = 4,87) và axit hypobromơ HBrO $2,00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: [HA] = $3,93.10^{-2}$ *M*; [A^-] = $7,14.10^{-4}$ *M*; [HBrO] = $2,0.10^{-2}$ *M*;

[BrO^-] = $6,78.10^{-8}$ *M*; [HAx] = $9,77.10^{-4}$ *M*; [Ax^-] = $2,29.10^{-5}$ *M*; pH = 3,13.

II.3.91. Tính pH của hỗn hợp gồm benzoat natri $2,00.10^{-4}$ *M*, anilin $5,00.10^{-3}$ *M* và axetat natri $1,00.10^{-3}$ *M*.

Trả lời: pH = 8,21.

II.3.92. Tính khối lượng NaOH phải cho vào 500 *ml* dung dịch HCOONa 0,010 *M* để pH của dung dịch thu được là 11,50 (bỏ qua sự thay đổi thể tích trong quá trình hòa tan).

Trả lời: m_{NaOH} = 0,0632 *gam*.

II.3.93. Tính nồng độ HCl phải có trong dung dịch CH_3COOH 1,00 *M* sao cho độ điện li của CH_3COOH giảm 50%.

Trả lời: $C_{HCl} = 6,26.10^{-3}$ *M*.

II.3.94. Tính nồng độ của piridin (C_6H_5N) phải có trong dung dịch axetat natri $4,00.10^{-2}$ *M* để pH của dung dịch thu được tăng 0,14 đơn vị.

Hướng dẫn: Tính pH của dung dịch CH_3COONa khi chưa thêm piridin, từ đó xác định pH của hệ.

Trả lời: $C = 1,22.10^{-2}$ *M*.

II.3.95. Tính nồng độ của axit fomic phải có trong dung dịch $CH_2ClCOOH$ $4,00.10^{-3}$ *M* sao cho độ điện li của $CH_2ClCOOH$ giảm đi 20%.

Trả lời: $C = 1,78.10^{-2}$ *M*.

II.3.96. Trộn 3,00 *ml* dung dịch HCOOH 0,030 *M* với *V ml* dung dịch CH_3COOH 0,15 *M* thu được dung dịch có pH = 2,74. Tính *V*.

Trả lời: *V* = 6,37 *ml*.

II.3.97. Trộn 20 *ml* $(CH_3)_3NHCl$ 0,250 *M* (pK_a = 9,87) với 30,00 *ml* dung dịch NH_4Cl 0,1667 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 5,07.

II.3.98. Tính pH trong hệ gồm CH_3COOH 1,0.10^{-2} *M*; HCOOH 1,0.10^{-3} *M* và H_3BO_3 2,0.10^{-2} *M*.

Trả lời: pH = 3,26.

II.3.99. Tính pH của hỗn hợp gồm NH_4HSO_4 0,0010 *M* và $CH_2ClCOOH$ 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 2,45.

II.3.100. Tính pH trong dung dịch gồm CH_3COONa 0,0010 *M*; HCOONa 0,020 *M* và NaCN 0,0050 *M*.

Trả lời: pH = 10,51.

II.3.101. Tính pH trong hệ gồm CH_3COONa 1,0.10^{-3} *M*, $C_6H_5NH_2$ 5,0.10^{-3} *M* và C_6H_5COONa 2,0.10^{-4} *M*.

Trả lời: pH = 8,21.

II.3.102. Tính pH của dung dịch $NaHSO_4$ 0,010 *M*, $CHCl_2COOH$ 0,050 *M*.

Trả lời: pH = 1,47.

II.3.103. Tính pH của hệ gồm $NaHSO_4$ 0,0010 *M;* HCOOH 0,10 *M* và CH_3COOH 1,0 *M*.

Trả lời: pH = 2,21.

II.3.104. Tính pH trong hệ HCOONa 0,10 *M*; C_6H_5COONa 0,010 *M*; CH_3COONa 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 8,56.

II.3.105. Tính pH của hỗn hợp gồm metylamin, etylamin và đimetylamin cùng nồng độ 0,10 *M*.

Trả lời: pH = 12,09.

II.3.106. Tính pH của dung dịch gồm Na_2SO_4, $CH_2ClCOONa$ và NaF cùng nồng độ 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 7,69.

II.3.107. Tính pH của hệ pyriđin 1,0 *M* và NH_3 0,0010 *M*.

Trả lời: pH = 10,12.

II.3.108. Tính số *gam* KCN cần cho vào 100 *ml* NH_3 0,0200 *M* sao cho độ điện li α của NH_3 giảm đi 30% (bỏ qua sự thay đổi thể tích khi hoà tan).

Trả lời: $V = 0,1094$ *g*.

II.3.109. Tính số *ml* dung dịch CH_3COONa $1,00.10^{-3}$ *M* cần lấy để khi trộn với 100,00 *ml* dung dịch NH_4Cl có pH = 5,62, thu được hỗn hợp có pH = 6,00.

Hướng dẫn: Tính nồng độ của dung dịch NH_4Cl có pH = 5,62, sau đó áp dụng ĐKP để tính tiếp.

Trả lời: $V = 8,60$ *ml*.

II.3.110. Tính pH của các dung dịch sau:

a) NH_3 $9,8.10^{-4}$ *M* + NH_4Cl $1,00.10^{-3}$ *M*.

b) Dung dịch thu được sau khi nhỏ 1 giọt ($V = 0,03$ *ml*) hỗn hợp gồm NH_3 $1,00.10^{-4}$ *M* và NH_4Cl $1,00.10^{-2}$ *M* vào 3,00 *ml* NaCl.

Trả lời: a) pH = 9,22; b) pH = 7,20.

II.3.111. Tính pH của hệ gồm HCOOH 0,20*M* và HCOONa 0,50*M*.

Trả lời: pH = 4,15.

II.3.112. Trộn 10,00 *ml* NaOH 0,200 *M* với 10,00 *ml* $(CH_3)_3NHCl$ 0,202 *M*. Tính pH của hệ.

Trả lời: pH = 11,35.

II.3.113. Tính số *gam* $CH_3COONa.3H_2O$ phải cho vào 500 *ml* dung dịch CH_3COOH 0,115 *M* để thu được dung dịch có pH = 4,00.

Trả lời: 1,351 *gam*.

II.3.114. Tính pH trong dung dịch axit đietyl barbituric $1,0.10^{-3}$ *M* ($pK_a = 7,98$) và NaOH $2,0.10^{-3}$ *M*.

Trả lời: pH = 11,00.

II.3.115. Tính pH trong dung dịch KCN 0,050 *M* và pyridini clorua (C_5H_5NHCl) 0,050 *M* ($pK_a = 5,2$).

Trả lời: pH = 7,27.

II.3.116. Tính pH của dung dịch NH_4Cl $1,0.10^{-4}$ *M*, HCN $1,0.10^{-4}$ *M* và $(CH_3)_2NH_2^+$ $1,0.10^{-3}$ *M*.

Trả lời: pH = 6,45.

II.3.117. Dung dịch A gồm có CH_3COOH 0,010 *M*, HCOOH 0,020 *M*, HCl 0,040 *M*, NH_3 0,10 *M*. Tính pH của dung dịch A.

Hướng dẫn: Xác định TPGH. So sánh các cân bằng cho và thu để chọn cân bằng chủ yếu, từ đó tính pH.

Trả lời: pH = 8,87.

★**II.3.118.** Tính độ điện li của axit axetic có pH = 2,75, nếu trong dung dịch có mặt của HCOONa 0,10 *M*.

Trả lời: 17,3%.

★**II.3.119.** Tính nồng độ của dung dịch HCl , biết rằng khi thêm 15,00 *ml* HCl vào 25,00 *ml* dung dịch H_2SO_4 0,010 *M* thì độ điện li của HSO_4^- giảm xuống 2 lần.

Trả lời: $8,24.10^{-2}$ *M*.

★**II.3.120.** Nồng độ ion H^+ trong dung dịch HCOOH 0,100 *M* sẽ lớn hơn hay bé hơn giá trị tính được có kể đến hiệu ứng lực ion?

Trả lời: Lớn hơn.

★**II.3.121.** pH của dung dịch HCl 0,10 *M* và CH_3COOH 0,010 *M* sẽ lớn hơn hay bé hơn giá trị tính được có kể đến hiệu ứng lực ion?

Trả lời: Lớn hơn.

§II.4. ĐA AXIT VÀ ĐA BAZƠ

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

4.1. ĐA AXIT

Trong dung dịch đa axit H_nA có khả năng phân li theo từng nấc:



$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \qquad K_{a1} \qquad (II.33)$$



$$H_{n-1}A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{n-2}A^{2-} \qquad K_{a2} \qquad (II.34)$$

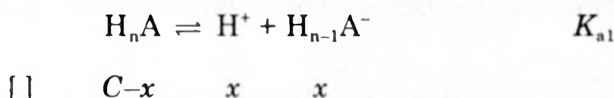


....

$$HA^{(n-1)} \rightleftharpoons H^+ + A^{n-} \qquad K_{an} \qquad (II.35)$$

Và có thể coi đa axit như một hỗn hợp gồm nhiều đơn axit.

Trong trường hợp $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3} >> ...... >> K_{an}$ thì có thể coi sự phân li của đa axit xảy ra chủ yếu ở nấc 1 và có thể tính cân bằng theo ĐLTDKL áp dụng cho nấc phân li thứ nhất của đa axit:



$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \qquad K_{a1}$$

$$[\,] \qquad C-x \qquad x \qquad x$$

Giải phương trình: $\dfrac{x^2}{C-x} = K_{a1}$ sẽ cho $[H^+] = x$, từ đó tính được nồng độ các cấu tử khác.

★Nếu $K_{a1} \approx ... \approx K_{an}$, nghĩa là sự phân li của đa axit xảy ra ở các nấc là tương đương nhau, do đó không thể tính gần đúng theo một cân bằng nào, mà phải tổ hợp thành phương trình bậc cao hoặc phải tính lặp gần đúng liên tục theo ĐKP với mức không là H_nA và H_2O:

$$[H^+] = [OH^-] + [H_{n-1}A^-] + 2[H_{n-2}A^{2-}] + ... + n[A^{n-}] \qquad (II.36)$$

$$h = [H^+] = [OH^-] + \sum_{i=1}^{n} i[H_{n-i}A^{i-}] = \frac{K_w}{h} + \sum_{i=1}^{n} i.h^{-i}[H_nA].\prod_{j=1}^{i} K_{aj} \qquad (II.37)$$

Từ đó có thể tổ hợp thành phương trình bậc cao hoặc bậc 2 khuyết đối với h, ví dụ đưa về phương trình bậc 2 khuyết:

$$h = \sqrt{K_W + \sum_{i=1}^{n} i h^{1-i} [H_nA] . \prod_{j=1}^{i} K_{aj}} \qquad (II.38)$$

4.2. ĐA BAZƠ

Trong dung dịch đa bazơ có khả năng thu proton từng nấc của nước. Quá trình proton hoá của đa bazơ xảy ra ngược với quá trình phân li của đa axit tương ứng:



$$A^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{(n-1)-} + OH^- \qquad K_{b1} = K_w . K_{an}^{-1} \qquad (II.39)$$



$$HA^{n-1} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^{(n-2)-} + OH^- \qquad K_{b2} = K_w . K_{an-1}^{-1} \qquad (II.40)$$

... ...



$$H_{n-1}A^- + H_2O \rightleftharpoons H_nA + OH^- \qquad K_{bn} = K_w K_{a1}^{-1} \qquad (II.41)$$

Tương tự, trong trường hợp $K_{b1} >> K_{b2} >> .... >> K_{bn}$, nghĩa là quá trình proton hoá nấc 1 (II.39) của đa bazơ chiếm ưu thế, khi đó có thể đánh giá thành phần cân bằng của đa bazơ như một đơn bazơ:



$$A^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{(n-1)-} + OH^- \qquad K_{b1}$$

[ ] $\quad C-x \quad\quad x \quad\quad x$

Giải phương trình: $\frac{x^2}{C-x} = K_{b1}$ sẽ cho phép đánh giá thành phần cân bằng của hệ.

Ngược lại, nếu $K_{b1} \approx ... \approx K_{bn}$ thì không thể áp dụng ĐLTDKL để tính gần đúng theo một cân bằng, mà phải sử dụng ĐKP để tính lặp hoặc có thể tổ hợp đưa về phương trình bậc cao một ẩn đối với $[H^+]$.

4.3. PHÂN SỐ NỒNG ĐỘ CỦA CÁC PHẦN TỬ ĐA AXIT VÀ ĐA BAZƠ

Đối với axit H_2A: $\alpha_{H_2A} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$ (II.42)

$$\alpha_{HA^-} = \frac{K_{a1}h}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \qquad \text{(II.43)}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \qquad \text{(II.44)}$$

★ Đối với axit H_nA:

$$\alpha_{H_nA} = \frac{h^n}{h^n + K_{a1}h^{n-1} + K_{a1}K_{a2}h^{n-2} + ... + \prod_{i=1}^{n} K_{ai}} \qquad \text{(II.45)}$$

$$\alpha_{A^{n-}} = \frac{\prod_{i=1}^{n} K_{ai}}{h^n + K_{a1}h^{n-1} + K_{a1}K_{a2}h^{n-2} + ... + \prod_{i=1}^{n} K_{ai}} \qquad \text{(II.46)}$$

Tổng quát: $\alpha_{H_{n-i}A^{i-}} = \dfrac{h^{n-i}\prod_{i=0}^{n} K_{ai}}{\sum_{i=0}^{n} h^{n-i}\prod_{j=0}^{i} K_{aj}}$ với $K_{a0} = 1$ (II.47)

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.4.1.

a) Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, $[SO_3^{2-}]$ trong dung dịch H_2SO_3 ($SO_2 + H_2O$) 0,010 *M*.

b) Tính $[SO_3^{2-}]$, $[HSO_3^-]$ trong dung dịch H_2SO_3 0,050 *M* và HCl 0,0010 *M*.

Lời giải:

a) Các cân bằng xảy ra trong hệ:


$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ $\qquad K_{a1} = 10^{-1,76}$ (1)


$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$ $\qquad K_{a2} = 10^{-7,21}$ (2)


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (3)

Nhận thấy $K_{a1} >> K_{a2}$ và $K_{a1}.C >> K_w$, do đó có thể coi cân bằng (1) chiếm ưu thế:



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K_{a1} = 10^{-1,76}$$

C 0,010

[ ] $0,010 - x$ x x

$$\frac{x^2}{0,010 - x} = 10^{-1,76} \rightarrow x^2 + 10^{-1,76}x - 10^{-3,76} = 0 \rightarrow x = 7,10.10^{-3}$$

Vậy $[H^+] = [HSO_3^-] = x = 7,10.10^{-3}$; $[OH^-] = 10^{-14}/7,10.10^{-3} = 1,41.10^{-12}$

Để tính $[SO_3^{2-}]$ ta sử dụng cân bằng (2)

$[SO_3^{2-}] = \dfrac{K_{a2}[HSO_3^-]}{[H^+]} = K_{a2} = 10^{-7,21}$; Như vậy $[SO_3^{2-}]$ không phụ thuộc $C_{H_2SO_3}$

$[HSO_3^-] = 7,10.10^{-3} >> [SO_3^{2-}] >> [OH^-]$. Điều đó chứng tỏ việc tính gần đúng theo (1) là hợp lí.

b) Tương tự như trên, việc tính cân bằng của hệ dựa vào quá trình phân li nấc một của H_2SO_3, nhưng phải kể đến nồng độ ion H^+ do HCl phân li ra:



$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K_{a1} = 10^{-1,76}$$

C 0,05 0,001

[ ] $0,05 - x$ $0,001 + x$ x

$$\frac{(0,001 + x)x}{0,05 - x} = 10^{-1,76} \rightarrow x = 2,17.10^{-2}$$

Vậy $[HSO_3^-] = 2,17.10^{-2}M$; $[H^+] = 2,27.10^{-2}M$

Và $[SO_3^{2-}] = \dfrac{K_{a2}.[HSO_3^-]}{[H^+]} = \dfrac{10^{-7,21}.2,17.10^{-2}}{2,27.10^{-2}} = 5,89.10^{-8}M$ phụ thuộc $C_{H_2SO_4}$.

II.4.2. Tính pH và cân bằng trong hệ gồm HCl 0,010 M và H_2S 0,10 M.

Lời giải: Môi trường axit nên sự phân li của nước không đáng kể.



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

0,010 0,010


$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 10^{-7,02} \qquad (1)$


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,90} \qquad (2)$

Do $K_{a1} >> K_{a2}$ nên cân bằng (1) là chủ yếu :


$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 10^{-7,02}$


$C \qquad 0,10 \qquad 0,010$


$[\ ] \qquad 0,10 - x \qquad 0,010 + x \qquad x$

$\frac{(0,010 + x)x}{0,10 - x} = 10^{-7,02}$. Giả thiết $x << 0,010 \rightarrow x = 9,55.10^{-7} << 0,010$ (thoả mãn).

Vậy $[HS^-] = x = 9,55.10^{-7} M$; $[H_2S] = 0,10 - x \approx 0,10\ M$;

$[H^+] = 0,010 + x \approx 0,010\ M \rightarrow pH = 2,00$;

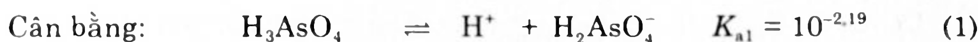
$$[S^{2-}] = \frac{10^{-12,90}.9,55.10^{-7}}{0,01} = 1,2.10^{-17} M$$

$[S^{2-}] << [HS^-]$, cách giải trên hoàn toàn thoả mãn.

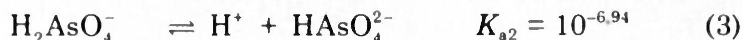
II.4.3. a) Tính pH của dung dịch gồm H_3AsO_4 0,10 M (C_1) và CH_3COOH 0,050 M (C_2).

b) Tính độ điện li của axit axetic trong hỗn hợp trên.

Lời giải :


Cân bằng: $H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-2,19} \qquad (1)$


$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 10^{-4,76} \qquad (2)$


$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-6,94} \qquad (3)$


$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-11,50} \qquad (4)$

Do $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ và $K_{a1}C_1 = 10^{-3,19} >> K_aC_2 = 5.10^{-6,76}$ nên có thể coi (1) là chủ yếu:


$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-2,19}$

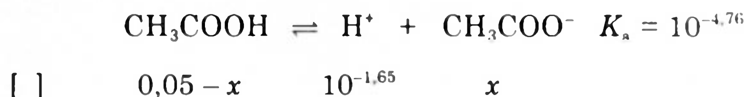

$C \qquad 0,10$


$[\ ] \qquad 0,10 - h \qquad h \qquad h$

$$\frac{h^2}{0,1 - h} = 10^{-2,19} \rightarrow h^2 + 10^{-2,19}h - 10^{-3,19} = 0 \rightarrow h = 2,24.10^{-2}$$

Vậy $[H^+] = [H_2AsO_4^-] = 2,24.10^{-2}M = 10^{-1,65}M$

Kiểm tra từ (2) ta thấy:



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,76}$$

$$[\ ] \quad 0,05 - x \quad 10^{-1,65} \quad x$$

$\dfrac{10^{-1,65}x}{0,05 - x} = 10^{-4,76} \rightarrow [CH_3COO^-] = x = 3,88.10^{-5}M << [H_2AsO_4^-]$, nghĩa là tính theo (1) là hợp lí. Vậy pH = 1,65.

b) $\alpha_{CH_3COOH} = \dfrac{3,88.10^{-5}}{0,05}.100\% = 0,078\%$.

II.4.4. Tính pH trong hỗn hợp gồm H_3PO_4 0,010 *M* và $NaHSO_4$ 0,010 *M*.

Lời giải: Các quá trình :



$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_a = 10^{-1,99} \qquad (1)$$



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-2,15} \qquad (2)$$



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-7,21} \qquad (3)$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 10^{-12,32} \qquad (4)$$

Do $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ và $K_a \approx K_{a1}$ (2 axit cùng nồng độ) nên phải tính theo cân bằng (1) và (2):

ĐKP với MK là H_3PO_4 và HSO_4^-

$$h = [H^+] = [H_2PO_4^-] + [SO_4^{2-}] = \frac{K_{a1}[H_3PO_4]}{h} + \frac{K_a[HSO_4^-]}{h}$$

$$h = \sqrt{K_{a1}[H_3PO_4] + K_a[HSO_4^-]} \qquad (5)$$

– ***Bước 1***: vì $C = 0,010 \approx K_a \approx K_{a1}$

→ Chọn $[H_3PO_4]_0 = [HSO_4^-]_0 = C/2 = 0,005\ M$ và thay vào (5) để tính h_1:

$$h_1 = \sqrt{10^{-2,15}.0,0050 + 10^{-1,99}.0,0050} = 9,3.10^{-3}$$

Thay giá trị $h_1 = 9{,}3.10^{-3}$ vào các biểu thức tính $[H_3PO_4]$ và $[HSO_4^-]$:

$$[H_3PO_4] = C.\frac{h}{K_{a1} + h} \; ; \; [HSO_4^-] = C.\frac{h}{K_a + h}$$

ta được $$[H_3PO_4]_1 = 0{,}010.\frac{9{,}3.10^{-3}}{9{,}3.10^{-3} + 10^{-2{,}15}} = 5{,}68.10^{-3}M$$

và $$[HSO_4^-]_1 = 0{,}010.\frac{9{,}3.10^{-3}}{9{,}3.10^{-3} + 10^{-1{,}99}} = 4{,}67.10^{-3}M$$

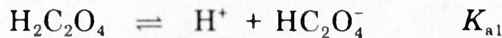
Bước 2: Thay giá trị $[H_3PO_4]_1$ và $[HSO_4^-]_1$ vào (5) để tính h_2:

$$h_2 = \sqrt{10^{-2{,}15}.5{,}68.10^{-3} + 10^{-1{,}99}.4{,}76.10^{-3}} = 9{,}4.10^{-3} \approx h_1$$

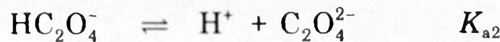
Kết quả lặp.Vậy pH = $-\lg h_2$ = 2,03.

II.4.5. Tính thành phần cân bằng trong dung dịch axit oxalic 0,010 M ở pH = 3,50. Áp dụng phân số nồng độ α để tính cân bằng.

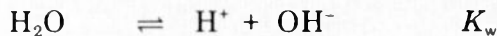
Lời giải :



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a1}$$



$$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{a2}$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

$$[H_2C_2O_4] = C.\alpha_{H_2C_2O_4} = C\frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[H_2C_2O_4] = 0{,}010.\frac{10^{-7{,}0}}{10^{-7{,}0} + 10^{-4{,}75} + 10^{-5{,}52}} = 4{,}78.10^{-5}M$$

$$[HC_2O_4^-] = C.\alpha_{HC_2O_4^-} = C\frac{K_{a1}h}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = 8{,}51.10^{-3}M$$

$$[C_2O_4^{2-}] = C.\alpha_{C_2O_4^{2-}} = C.\frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = 1{,}44.10^{-3}M.$$

II.4.6. Tính cân bằng trong dung dịch axit tactric $H_2C_4H_4O_6$ (H_2A) 0,030 *M*.

Lời giải:

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad K_{a1} = 10^{-3,04} \qquad (1)$$



$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-4,37} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

Vì $K_{a1} \approx K_{a2}$ nên không thể tính theo cân bằng phân li nấc 1 của axit. Ở đây chỉ có thể bỏ qua sự phân li của nước vì $K_{a1}.C >> K_w$. ĐKP với mức không là H_2A và H_2O.

$$h = [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \approx [HA^-] + 2[A^{2-}] \qquad (4)$$

$$h = K_{a1}[H_2A]h^{-1} + 2K_{a1}K_{a2}[H_2A]h^{-2} \qquad (5)$$

Đến đây có thể tổ hợp thành phương trình bậc 3 đối với ẩn h, hoặc có thể đưa về phương trình bậc 2 khuyết như sau:

$$h = \sqrt{K_{a1}[H_2A] + 2K_{a1}K_{a2}[H_2A]h^{-1}} \qquad (6)$$

Trong đó: $$\left[H_2A\right] = C_{H_2A}.\alpha_{H_2A} = C_{H_2A}\frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} \qquad (7)$$

Tính gần đúng bước 1:

Chấp nhận $[H_2A]_0 \approx C = 0,030$; $h_0 \approx \sqrt{K_{a1}.C} = 10^{-2,28}$ và thay vào (6):

$$h_1 = \sqrt{10^{-3,04}.0,03 + 2.10^{-3,04}.10^{-4,37}.0,03.10^{2,28}} = 10^{-2,28}$$

Thay giá trị $h_1 = 10^{-2,28}$ vào (7) để tính lại $[H_2A]_1$:

$$[H_2A]_1 = 0,03.\frac{(10^{-2,28})^2}{(10^{-2,28})^2 + 10^{-3,04}.10^{-2,28} + 10^{-3,04}.10^{-4,37}} = 2,57.10^{-2}$$

Tính gần đúng bước 2: Thay giá trị $h_1 = 10^{-2,28}$ và $[H_2A]_1 = 2,57.10^{-2}$ vào (6) để tính giá trị h_2 chính xác hơn.

$$h_2 = \sqrt{10^{-3,04}.2,57.10^{-2} + 2.10^{-3,04}.10^{-4,37}.2,57.10^{-2}.10^{2,28}} = 10^{-2,31}$$

Thay $h_2 = 10^{-2,31}$ vào (7) để tính $[H_2A]_2$

$$[H_2A]_2 = 0,03\frac{(10^{-2,31})^2}{(10^{-2,31})^2 + 10^{-3,04}.10^{-2,31} + 10^{-3,04}.10^{-4,37}} = 2,57.10^{-2} = [H_2A]_1$$

Kết quả lặp. Vậy $[H^+] = 10^{-2,31}M$; pH = 2,31

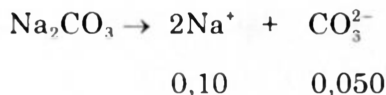
$[H_2A] = 2,57.10^{-2}M$; $[HA^-] = 4,73.10^{-3}M$; $[A^{2-}] = 4,12.10^{-5}M$

$[HA^-] > [A^{2-}] >> [OH^-] = 10^{-11,69}$, nghĩa là việc bỏ qua cân bằng phân li của nước là hợp lí.

II.4.7. Tính cân bằng và pH của dung dịch Na_2CO_3 0,050 *M*.

Lời giải:

Các quá trình:



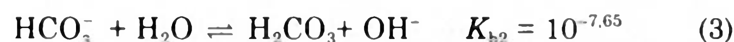
$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$
$$\qquad 0,10 \qquad 0,050$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (1)$$



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67} \qquad (2)$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65} \qquad (3)$$

So sánh cân bằng (2) và (3); (2) và (1) ta thấy: $K_{b1} >> K_{b2}$ và $K_{b1}C >> K_w \rightarrow$ cân bằng (2) là chủ yếu:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67}$$



C $\qquad$ 0,05



[ ] $\qquad$ $0,05 - x$ $\qquad$ x $\qquad$ x

$$\frac{x^2}{0,05 - x} = 10^{-3,67} \rightarrow [OH^-] = [HCO_3^-] = x = 3,16.10^{-3}$$

Vậy $[OH^-] = [HCO_3^-] = 3,16.10^{-3}M$;

$[CO_3^{2-}] = 0,05 - 3,1610^{-3} \approx 4,68.10^{-2}\ M$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{3,16.10^{-3}} = 3,16.10^{-12} << [HCO_3^-]M;\ pH = 11,50$$

$[H_2CO_3] = K_{a1}^{-1}[H^+][HCO_3^-] = 10^{6,35}.3,16.10^{-12}.3,16.10^{-3} = 2,24.10^{-8}\,M$

$[H_2CO_3] << [HCO_3^-]$, nghĩa là việc chấp nhận tính theo cân bằng (1) là hoàn toàn hợp lí.

II.4.8. Trộn 100 *ml* dung dịch NaOH 0,102 *M* với 100 *ml* dung dịch $NaHCO_3$ 0,100 *M*. Tính pH và cân bằng trong dung dịch thu được.

Lời giải :

$$C_{NaOH} = \frac{0,102}{2} = 0,051\,M\,;\quad C_{HCO_3^-} = \frac{0,100}{2} = 0,050\,M$$



Phản ứng : $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$

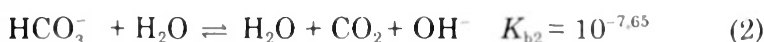
C^0	0,050	0,051	
C	–	0,001	0,050

TPGH: OH^- 0,001 *M* và CO_3^{2-} 0,050 *M*

Môi trường bazơ nên sự phân li của nước coi như không đáng kể.



Các cân bằng: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1} = 10^{-3,67}$ (1)



$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + OH^-$ $\quad K_{b2} = 10^{-7,65}$ (2)

Vì $K_{b1} >> K_{b2}$ nên tính theo (1):



$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1} = 10^{-3,67}$ (1)

C	0,050		0,001
[ ]	$0,050 - x$	x	$0,001 + x$

$$\frac{(0,001 + x).x}{0,050 - x} = 10^{-3,67} \rightarrow x = 2,72.10^{-3}$$

Vậy $[HCO_3^-] = 2,72.10^{-3}\,M$; $[OH^-] = 3,72.10^{-3}\,M \rightarrow pH = 11,57$

$[CO_3^{2-}] = 4,73.10^{-2}\,M$; $[CO_2] = 1,64.10^{-8}\,M$.

II.4.9. Tính pH của hỗn hợp thu được khi trộn 40,00 *ml* NH_3 0,25 *M* với 60,00 *ml* Na_2CO_3 0,15 *M*.

Lời giải:

$$C_{NH_3} = \frac{0,25.40}{100} = 0,10\ M\ ;\ C_{CO_3^{2-}} = \frac{0,15.60}{100} = 0,090\ M.$$

Các cân bằng:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-3,67} \qquad (1)$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76} \qquad (2)$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-7,65} \qquad (3)$$

$K_{b1} >> K_{b2}$, nhưng $K_{b1}.C_{CO_3^{2-}} \approx K_b.C_{NH_3} \rightarrow$ chỉ có thể bỏ qua (3).

ĐKP với MK là CO_3^{2-}, NH_3:

$h = [H^+] = [OH^-] - [HCO_3^-] - [NH_4^+]$. Tổ hợp ta được:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_a^{-1}[NH_3] + K_{a2}^{-1}[CO_3^{2-}]}} \qquad (4)$$

Bước 1: Chấp nhận $[NH_3]_0 \approx C_{NH_3} = 0,10\ M$; $[CO_3^{2-}]_0 \approx C_{CO_3^{2-}} = 0,090\ M$ và thay vào (4) được $h_1 = 10^{-11,67}$

Tính lại: $[NH_3]_1 = 0,10.\frac{K_a}{K_a + h_1} = 0,10.\frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-11,67}} = 9,96.10^{-2}\ M$

$$[CO_3^{2-}]_1 = 0,090.\frac{K_{a2}}{K_{a2} + h_1} = 0,090.\frac{10^{-10,33}}{10^{-10,33} + 10^{-11,67}} = 0,086\ M.$$

Bước 2: Thay $[NH_3]_1 = 9,96.10^{-2}\ M$ và $[CO_3^{2-}]_1 = 0,086\ M$ vào (4) để tính $h_2 = 2,23.10^{-12} = 10^{-11,65}$. Kết quả lặp. Vậy pH = 11,65.

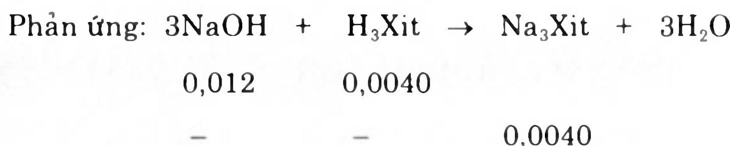
★**II.4.10.** a) Trộn 30,00 *ml* dung dịch NaOH 0,020 *M* với 20,00 *ml* dung dịch axit xitric (H_3Xit) 0,010 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

b) Tính pH của hỗn hợp gồm 1,00 *ml* Na_3Xit $4,0.10^{-4}$ *M* và 99,00 *ml* H_2O.

Lời giải:

a) $C_{NaOH} = \frac{30.0,02}{50} = 0,012\ M$

$$C_{H_3Xit} = \frac{20.0,01}{50} = 0,0040\ M = \frac{1}{3}C_{NaOH}$$



Phản ứng: $3NaOH + H_3Xit \rightarrow Na_3Xit + 3H_2O$

0,012	0,0040		
–	–	0,0040	

TPGH: Xit^{3-} 0,0040 M, H_2O



Cân bằng: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$ (1)



$Xit^{3-} + H^+ \rightleftharpoons Hxit^{2-}$ $\quad K_{a3}^{-1} = 10^{6,4}$ (2)



$Hxit^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Xit^-$ $\quad K_{a2}^{-1} = 10^{4,76}$ (3)



$H_2Xit^- + H^+ \rightleftharpoons H_3Xit$ $\quad K_{a1}^{-1} = 10^{3,13}$ (4)

Vì các giá trị K_{ai} xấp xỉ nhau, do đó không thể tính gần đúng theo một cân bằng nào.

ĐKP với mức không là Xit^{3-}, H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] - [HXit^{2-}] - 2[H_2Xit^-] - 3[H_3Xit] \quad (5)$$

Nhận xét: $pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3} < 7 < pH$ (vì dung dịch Xit^{3-} có phản ứng bazơ), do đó có thể tổ hợp thành phương trình tổng quát và giải gần đúng như sau:

Từ (5) ta có:

$$h = \frac{K_w}{h} - C_{Xit^{3-}} \frac{K_{a1}K_{a2}h + 2K_{a1}h^2 + 3h^3}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (6)$$

Vì môi trường bazơ nên có thể giả thiết:

$$h << \frac{K_w}{h} \text{ và } h << K_{a3} < K_{a2} < K_{a1} \quad (7)$$

Kết hợp (6) và (7) $\rightarrow \frac{K_w}{h} \approx C_{Xit^{3-}} \frac{K_{a1}K_{a2}h}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \approx C_{Xit^{3-}} \frac{h}{K_{a3}}$ (8)

$$h = \sqrt{\frac{K_w K_{a3}}{C_{Xit^{3-}}}} \rightarrow h = \sqrt{\frac{10^{-14}.10^{-6,4}}{0,004}} = 9,98.10^{-10} \approx 10^{-9}$$

Với $h = 10^{-9}$ thoả mãn điều kiện (7): $h = 10^{-9} << [OH^-] = 10^{-5}$ và $h = 10^{-9} < K_{a3} = 10^{-6,4} < K_{a2} < K_{a1}$. Vậy cách giải gần đúng trên là chấp nhận được: pH = 9,00.

b) Tương tự như trên, nhưng do $C_{Xit^{3-}} = \dfrac{4.10^{-4}.1}{100} = 4.10^{-6}$ nhỏ nên dự đoán dung dịch có phản ứng bazơ yếu và pH ≈ 7, do đó điều kiện (7) ở trên không còn thoả mãn. Trong trường hợp này có thể giải gần đúng liên tục theo ĐKP (5). Sau khi tổ hợp cần thiết thu được phương trình tính h:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_{a3}^{-1}[Xit^{3-}] + 2(K_{a3}K_{a2})^{-1}h[Xit^{3-}] + 3(K_{a3}Ka_{a2}K_{a1})^{-1}h^2[Xit^{3-}]}} \quad (9)$$

Trong đó $[Xit^{3-}] = C\dfrac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$ (10)

Bước 1: Chấp nhận $[Xit^{3-}]_0 \approx 4,0.10^{-6}$; $h_0 \approx \sqrt{\dfrac{K_w}{1 + K_{a3}^{-1}[Xit^{3-}]}} \approx 1,0.10^{-8}$ và thay vào (9), tính được $h_1 = 3,0.10^{-8}$

Thay giá trị $h_1 = 3,0.10^{-8}$ vào (10) để tính lại

$$[Xit^{3-}]_1 \approx C\frac{K_{a3}}{h_1 + K_{a3}} = 3,72.10^{-6} \text{ (do } h_1 = 3.10^{-8} << K_{a2} < K_{a1})$$

Bước 2: Thay giá trị $[Xit^{3-}]_1 \approx 3,72.10^{-6}$và $h_1 = 3,0.10^{-8}$ vào (9) để tính lại h_2, được kết quả $h_2 = 3,1.10^{-8} \approx h_1$. Kết quả lặp, vậy $h = 3,1.10^{-8} \rightarrow$ pH = 7,51.

II.4.11. a) Tính thể tích NaOH 0,025 *M* cần để trung hoà hoàn toàn 25,00 *ml* dung dịch H_3AsO_4 0,020 *M*. Tính pH tại thời điểm đó.

b) Tính thể tích NaOH 0,025 *M* để trung hoà 25,00 *ml* dung dịch H_3AsO_4 trên đến $pH_1 = 6,94$ và đến $pH_2 = 9,22$.

Lời giải:

a) Phản ứng trung hòa:

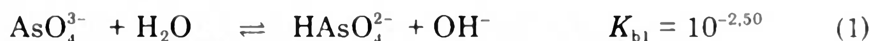


$$H_3AsO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3AsO_4 + 3H_2O$$

n^0 (*mmol*) 0,020.25 0,025V

x_{max} $\frac{0,020.25}{1} = \frac{0,025V}{3} \rightarrow V = 60,00\ ml$

Tại thời điểm trung hoà hoàn toàn, TPGH của hệ gồm AsO_4^{3-} có $C = \frac{0,02.25}{60+25} = 5,88.10^{-3} M$.



$$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-2,50} \quad (1)$$



$$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + OH^- \quad K_{b2} = 10^{-7,06} \quad (2)$$



$$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + OH^- \quad K_{b3} = 10^{-11,81} \quad (3)$$

(Môi trường bazơ, bỏ qua sự phân li của nước)

Do $K_{b1} >> K_{b2} >> K_{b3}$ nên tính theo (1) :



$$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-2,50}$$

C $\quad 5,88.10^{-3}$

[ ] $\quad (5,88.10^{-3} - x) \quad x \quad x$

$$\frac{x^2}{5,88.10^{-3} - x} = 10^{-2,50} \rightarrow x = 3,01.10^{-3} = [OH^-] \rightarrow pH = 11,48$$

b) Nhận xét: $pH_1 = 6,94 = pK_{a2}$, như vậy từ cân bằng:



$$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-6,94}$$

ta có thành phần của hệ chính là hệ đệm gồm $HAsO_4^{2-}$ và $H_2AsO_4^-$.

$$pH_1 = 6,94 = pK_{a2} + \lg\frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \rightarrow [HAsO_4^{2-}] = [H_2AsO_4^-]$$

nghĩa là lượng NaOH cho vào trung hoà hết nấc 1 và 1/2 nấc 2 → số *mol* NaOH = 1,5 lần số *mol* H_3AsO_4.

Phản ứng trung hoà:



$$2H_3AsO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_2HAsO_4 + NaH_2AsO_4 + 3H_2O$$

$3.0,020.25,00 = 2.0,025.V_1 \rightarrow V_1 = 30,00\ ml$

Nếu trung hoà đến $pH_2 = 9,22 = \frac{pK_{a3} + pK_{a2}}{2} = \frac{6,94 + 11,50}{2}$ → thành phần của hệ là muối axit $HAsO_4^{2-}$. Vậy phản ứng trung hoà đến hết nấc 2:

	H_3AsO_4 +	$2NaOH$ →	Na_2HAsO_4	$+ 2H_2O$
n^0	0,020.25	$0,025.V_2$		
x_{max}	0,020.25	$= \dfrac{0,025V_2}{2}$	$\rightarrow V_2 = 40,00\ ml.$	

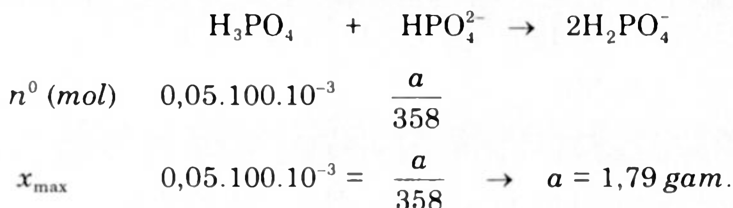
II.4.12. Tính số *gam* $Na_2HPO_4.12H_2O$ phải hoà tan trong 100 *ml* dung dịch H_3PO_4 0,050 *M* sao cho pH của dung dịch thu được bằng 4,68 (bỏ qua sự thay đổi thể tích).

Lời giải:

Gọi số *gam* cần lấy là *a*.

Ta có $pH = 4,68 = \dfrac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \dfrac{2,15 + 7,21}{2}$.

Vậy thành phần chính của hệ là $H_2PO_4^-$, nghĩa là H_3PO_4 phản ứng vừa đủ với HPO_4^{2-} theo phản ứng:



	H_3PO_4 +	HPO_4^{2-} →	$2H_2PO_4^-$
n^0 (*mol*)	$0,05.100.10^{-3}$	$\dfrac{a}{358}$	
x_{max}	$0,05.100.10^{-3} =$	$\dfrac{a}{358}$	→ $a = 1,79$ *gam*.

II.4.13. Tính số *ml* dung dịch HCl 0,010 *M* phải thêm vào 50,00 *ml* dung dịch Na_2HPO_4 0,020 *M* để pH của dung dịch thu được bằng 7,00.

Lời giải:

Gọi thể tích của HCl cần lấy là *V ml*. ĐKP với MK là thành phần ban đầu gồm HCl, HPO_4^{2-} và H_2O:

$$[H^+] = [OH^-] + C_{HCl} + [PO_4^{3-}] - [H_2PO_4^-] - 2[H_3PO_4]$$

Vì $pH = 7 \approx pK_{a2} = 7,21$ nên thành phần chính trong hệ là $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-}, nghĩa là $[PO_4^{3-}]$, $[H_3PO_4] << [H_2PO_4^-]$:

$$[H^+] = [OH^-] + C_{HCl} - [H_2PO_4^-],\ \text{hay}\ C_{HCl} = [H_2PO_4^-]\ (\text{vì pH} = 7,00)$$

$$\frac{0,01.V}{50+V} = \frac{0,02.50}{50+V}.\frac{h}{K_{a2}+h} \rightarrow V = 61,86\ ml.$$

II.4.14. Tính pH trong dung dịch axit phtalic 0,0010 *M*.

Trả lời: pH = 3,19.

II.4.15. Tính pH của dung dịch axit xitric (H_3Xit) $1,00.10^{-3}$ *M*.

Trả lời: pH = 3,23.

II.4.16. Tính pH trong dung dịch axit oxalic $1,00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: pH = 2,05.

II.4.17. Trộn 10,00 *ml* dung dịch HCl 0,30 *M* với 20,00 *ml* dung dịch Na_2CO_3 0,075 *M*. Tính pH và cân bằng trong dung dịch thu được. Cho độ tan $L_{CO_2} = 3,0.10^{-2}\ mol/l$.

Trả lời: pH = 3,94.

II.4.18. Thêm 1 giọt (*V* = 0,03 *ml*) dung dịch H_2S có nồng độ *C mol/l* vào 300 *ml* nước thu được dung dịch có pH = 6,50. Tính *C*.

Trả lời: $C = 4,86.10^{-3}$ *M*.

★**II.4.19.** Trộn 30,00 *ml* dung dịch HCl *C* (*mol/l*) với 10,00 *ml* dung dịch $Na_2C_2O_4$ 0,10 *M* thu được hỗn hợp có pH = 1,25. Tính *C*.

Trả lời: *C* = 0,1250 *M*.

II.4.20. Tính pH của dung dịch axit malonic H_2A 0,0010 *M*.

Trả lời: pH = 3,17.

II.4.21. a) Tính pH của nước cất cân bằng với CO_2 của không khí. Cho biết nồng độ của CO_2 là $1,30.10^{-5}$ *M*.

b) Trung hoà dung dịch thu được ở trên đến pH = 7,00 sau đó lại để đến khi cân bằng với CO_2 của không khí. Tính thành phần cân bằng.

Hướng dẫn:

Thành phần chủ yếu của dung dịch thu được ở câu a) là H^+ và HCO_3^-. Khi trung hoà dung dịch trên đến pH = 7,00, sẽ tính được

$[HCO_3^-] = 1,07.10^{-5}$ *iong/l*. Sau khi lại để dung dịch cân bằng với CO_2 của không khí, thu được hỗn hợp gồm CO_2 $1,3.10^{-5}$ *M* và HCO_3^- $1,07.10^{-5}$ *M*. Từ đó tính cân bằng của hệ theo ĐKP.

Trả lời: a) pH = 5,66.

b) pH = 6,29; $[CO_2] = 1,26.10^{-5}$ *M*;

$[HCO_3^-] = 1,11.10^{-5}$ *M*; $[CO_3^{2-}] = 1,02.10^{-9}$ *M*.

II.4.22. Tính pH trong dung dịch axit pyrophotphoric $H_4P_2O_7$ $4,00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: pH = 1,58.

II.4.23. Viết biểu thức phân số nồng độ của các cấu tử trong dung dịch:

a) H_3PO_4 0,010 *M*; b) $H_4P_2O_7$ 0,010 *M*.

II.4.24. Tính cân bằng trong dung dịch axit sucxinic (H_2A) 0,040 *M* ở pH = 5,00.

Trả lời: $[H_2A] = 4,63.10^{-3}$ *M*; $[HA^-] = 2,87.10^{-2}$ *M*; $[A^{2-}] = 6,64.10^{-3}$ *M*.

II.4.25. Thiết lập công thức tổng quát tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch theo $[H^+]$ trong các trường hợp:

a) Na_3PO_4 *C mol/l*; b) H_3PO_4 C_1 *mol/l* + NaH_2PO_4 C_2 *mol/l*.

II.4.26. Tính pH của hỗn hợp thu được khi trộn 10,00 *ml* dung dịch H_2SO_4 0,060 *M* với 20,00 *ml* dung dịch H_3PO_4 0,045 *M*.

Trả lời: pH = 1,52.

II.4.27. Trộn 10,00 *ml* dung dịch H_2SO_4 $1,0.10^{-3}$ *M* với 40,00 *ml* dung dịch $H_2C_2O_4$ $2,0.10^{-3}$ *M*. Tính pH của hệ.

Trả lời: pH = 2,70.

II.4.28. a) Tính pH của hỗn hợp A gồm axit axetic 0,010 *M*, axit sucxinic 0,050 *M* (pK_{ai} = 4,20 và 5,64) và axit xitric 0,0050 *M*.

b) Thêm 25,00 *ml* dung dịch NaOH 0,10 *M* vào 20,00 *ml* hỗn hợp *A*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: a) pH = 2,61; b) pH = 9,10.

II.4.29. Tính pH trong hệ gồm axit sucxinic H_2A $3,0.10^{-3}$ *M*, $Na_2C_2O_4$ $2,0.10^{-3}$ *M* và $NaHC_2O_4$ $1,0.10^{-1}$ *M*.

Trả lời: pH = 2,97.

II.4.30. Tính pH trong dung dịch H_2SO_4 0,010 *M* và H_3AsO_4 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 1,78.

II.4.31. Trộn 10,00 *ml* dung dịch NaOH 0,040 *M* với 10,00 *ml* H_2S 0,020 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 11,95.

II.4.32. Tính cân bằng trong dung dịch Na_3PO_4 $2,00.10^{-3}$ *M*.

Trả lời: pH = 11,26; $[PO_4^{3-}] = 10^{-3,79}$ *M*;

$[HPO_4^{2-}] = 10^{-2,74}$ *M*; $[H_2PO_4^-] = 10^{-6,79}$ *M*.

II.4.33. Tính pH và cân bằng trong dung dịch Na_3AsO_4 $5,00.10^{-3}$ *M*

Trả lời: pH = 11,43; $[AsO_4^{3-}] = 10^{-2,64}$ *M*;

$[HAsO_4^{2-}] = 10^{-2,57}$ *M*; $[H_2AsO_4^-] = 10^{-7,06}$ *M*.

II.4.34. Trộn 10,00 *ml* dung dịch NaOH $8,00.10^{-3}$ *M* với 30,00 *ml* dung dịch H_2S $1,00.10^{-3}$ *M*. Tính pH của hệ thu được.

Trả lời: pH = 11,09.

II.4.35. Tính pH của hỗn hợp $Na_2C_2O_4$ 1,0 *M* và NH_3 0,020 *M*. Tính độ điện li α của $C_2O_4^{2-}$ trong dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 10,76; $\alpha = 3,2.10^{-5}$%.

II.4.36. Dung dịch A thu được khi trộn 20,00 *ml* Na_2CO_3 0,10 *M* với 30,00 *ml* HCl 0,15 *M*. Tính pH của dung dịch thu được. Cho độ tan của CO_2 là 3.10^{-2} *M*.

Trả lời: pH = 2,00.

II.4.37. Tính số *gam* axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ phải lấy để khi hòa tan vào 1 *lit* nước thì thu được dung dịch có pH = 2,00 (coi thể tích không đổi trong quá trình hòa tan).

Trả lời: 1,50 *gam*.

II.4.38. Tính số *ml* dung dịch H_3PO_4 85% (*d* = 1,69 *g/ml*) phải lấy để khi hòa tan vào nước và pha loãng thành 1500 *ml* thì pH của dung dịch thu được bằng 2,0.

Trả lời: *V* = 2,5 *ml*.

II.4.39. Tính thể tích dung dịch NaOH 0,020 *M* cần thêm vào 25,00 *ml* dung dịch EDTA (Na_2H_2Y) 0,020 *M* để thu được dung dịch có pH = 6,20.

Hướng dẫn: có thể tính theo ĐKP với MK là thành phần ban đầu, hoặc từ giá trị pH = 6,20 xác định trạng thái tồn tại chính trong hệ, từ đó xác định được TPGH của hệ và chọn MK là TPGH. Hoặc có thể tính theo định luật bảo toàn điện tích.

Trả lời: *V* = 13,10 *ml*.

II.4.40. Cần trộn bao nhiêu *ml* dung dịch H_3PO_4 có pH = 1,5 với 150 *ml* dung dịch KOH $4,02.10^{-2}$ *M* để pH của hỗn hợp bằng 7,21?

Trả lời: *V* = 23,34 *ml*.

II.4.41. Tính pH của hỗn hợp gồm natri cacbonat 0,10 *M* và trimetylamin 0,10 *M*.

Trả lời: pH = 11,72.

II.4.42. Tính thể tích $HClO_4$ 0,100 *M* cần thêm vào 50,00 *ml* dung dịch gồm Na_2CO_3 0,100 *M* và NH_3 0,100 *M* để pH = 9,00.

Trả lời: *V* = 79,50 *ml*.

II.4.43. Tính pH trong dung dịch $(NH_4)_3PO_4$ 0,050 *M*.

Hướng dẫn: Xác định TPGH gồm NH_4^+ 0,10 *M*; NH_3 0,050 *M*; HPO_4^{2-} 0,050 *M*, từ đó có thể lập luận để tính pH theo hệ đệm, hoặc tính theo ĐKP.

Trả lời: pH = 8,94.

II.4.44. Tính độ điện li của ion S^{2-} trong dung dịch Na_2S và Na_2SO_3 có pH = 12,25.

Trả lời: 81,7%.

§II.5. CÁC CHẤT ĐIỆN LI LƯỠNG TÍNH

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Chất điện li lưỡng tính là những chất vừa có tính axit (cho proton), vừa có tính bazơ (thu proton).

Các chất điện li lưỡng tính gồm có:

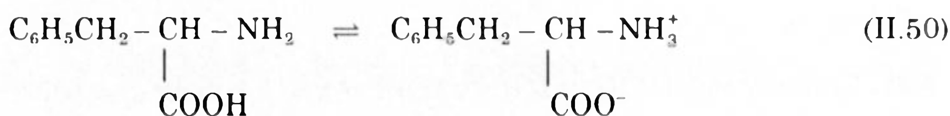
1. *Các hiđroxit của một số kim loại* (nhôm, crom, thiếc, chì, kẽm).

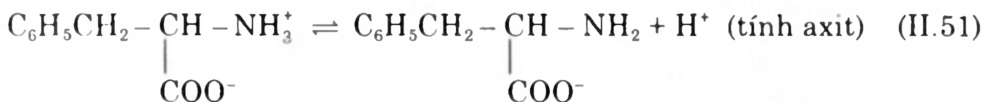
Ví dụ: $Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$ (tính bazơ) (II.48)

$Zn(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H^+$ (tính axit) (II.49)

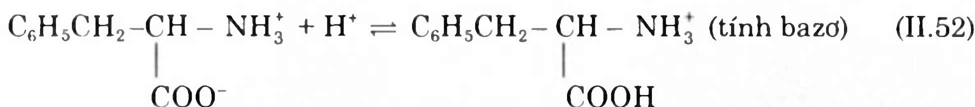
2. *Các amino axit:* trong phân tử có mặt đồng thời nhóm amin (có tính bazơ) và nhóm cacboxyl (có tính axit).

Ví dụ: dung dịch phenylalanin





$$C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{CH}}-NH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{CH}}-NH_2 + H^+ \text{ (tính axit)} \quad (II.51)$$



$$C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{CH}}-NH_3^+ + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-NH_3^+ \text{ (tính bazơ)} \quad (II.52)$$

3. *Các muối axit* được tạo thành do sự trung hoà không hoàn toàn các đa axit hoặc đa bazơ.

Ví dụ $NaHCO_3$ do CO_2 bị trung hoà bằng NaOH (hoặc Na_2CO_3 bị trung hoà bằng HCl) hết nấc 1.



$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O \quad (II.53)$$

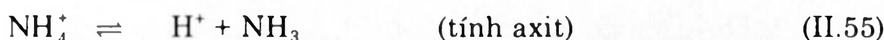


Hoặc $$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl \quad (II.54)$$

4. Muối của axit yếu và bazơ yếu: Ví dụ muối NH_4CN là chất điện li lưỡng tính.



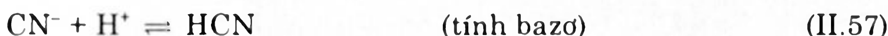
$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \quad \text{(tính axit)} \quad (II.55)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (II.56)$$



$$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN \quad \text{(tính bazơ)} \quad (II.57)$$

Trong trường hợp tổng quát để tính cân bằng trong dung dịch chất điện li lưỡng tính NaHA cần kể đến các cân bằng sau:



$$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$$



$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2} \quad (II.58)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \quad (II.59)$$



$$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A \qquad K_{a1}^{-1} \quad (II.60)$$

ĐKP với MK là HA^-, H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A] \quad (II.61)$$

Sau khi tổ hợp cần thiết ta có:

$$h = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}[HA^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]}} \quad (II.62)$$

Trong trường hợp HA^- phân li yếu thì có thể chấp nhận $[HA^-] \approx C_{HA} = C$

Nếu $K_w << K_{a2}.C$ và $K_{a1} << C$ thì (II.62) trở thành $h = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$

$$\rightarrow pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \qquad (II.63)$$

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.5.1. Hãy giải thích phản ứng axit – bazơ của dung dịch $NaHCO_3$. Đánh giá pH của dung dịch.

Lời giải:

Các cân bằng trong dung dịch:



$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_a = 10^{-10,33} \qquad (1)$



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (2)$



$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + OH^- \qquad K_b = 10^{-7,65} \qquad (3)$

So sánh tương đối ta thấy $K_w << K_a \rightarrow$ trong dung dịch chủ yếu có cân bằng (1) (HCO_3^- thể hiện tính axit) và (3) (HCO_3^- thể hiện tính bazơ) và $K_b = 10^{-7,65} >> K_a = 10^{-10,33}$. Vậy dung dịch $NaHCO_3$ có phản ứng bazơ, hoặc gần đúng ta có $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34 > 7$. Dung dịch có môi trường bazơ.

II.5.2. Giải thích phản ứng axit – bazơ và tính pH của dung dịch natri hiđromalonat NaHA 0,010 *M*.

Lời giải:

Cũng giải thích tương tự như trên ta có: $K_b = 10^{-11,152} << K_{a2}$ ($10^{-5,697}$), dung dịch có phản ứng axit.

Các quá trình xảy ra trong dung dịch gồm các cân bằng như (II.58), (II.59) và (II.60). Từ ĐKP với MK là HA^- :

$$h = [H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A], \text{ ta có:}$$

$$h.\left(1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]\right) = K_w h^{-1} + K_{a2}[HA^-]h^{-1} \quad (1)$$

$$\rightarrow h = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2}[HA^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]}} \quad (2)$$

Nhận xét: Do $K_{a2}.C >> K_w$ do K_{a1} không nhỏ hơn nhiều so với $C = 0,010\ M$,

nên chỉ có thể áp dụng công thức : $h = \sqrt{\frac{K_{a2}.[HA^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]}}$ (3)

- Bước 1: Chấp nhận $[HA^-]_0 = C$ và thay vào (3), tính được $h_1 = 4,99.10^{-5} = 10^{-4,30}\ M$.

Từ giá trị h_1, tính lại $[HA^-]_1 = C = \frac{K_{a1}h_1}{h_1^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = 0,093\ M$.

- Bước 2: Thay $[HA^-]_1$ vào (3) tính được $h_2 = 4,97.10^{-5} = 10^{-4,30}$.

Kết quả lặp lại. Vậy pH = 4,30.

II.5.3. Giải thích phản ứng axit – bazơ và tính pH của dung dịch $NaHC_2O_4$ 0,010 M.

Lời giải:

Ở đây $K_b = K_w/K_a = 10^{-12,75} << K_{a2}\ (10^{-4,27})$, dung dịch có phản ứng axit.

So sánh ta thấy: $K_{a2}.C = 10^{-6,27} >> K_w$, nhưng $K_{a1} = 10^{-1,25} \approx C = 0,01$, do đó phải áp dụng (II.62) để tính $[H^+]$.

Trong trường hợp này: $h_1 \approx \sqrt{\frac{K_{a2}C}{1 + K_{a1}^{-1}C}} = \sqrt{\frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{1 + K_{a1}^{-1}.[HC_2O_4^-]}} \rightarrow$

$h_1 = 6,75.10^{-4} = 10^{-3,17}$.

★Kiểm tra: $[HC_2O_4^-]_1 = 0,01.\frac{10^{-1,25}.10^{-3,17}}{10^{-6,34} + 10^{-4,42} + 10^{-5,52}} = 0,0092\ M$

Tính lại $h_2 = \sqrt{\frac{10^{-4,27}.0,0092}{1 + 10^{1,25}.0,0092}} = 6,52.10^{-4} = 10^{-3,19}$

Từ giá trị $h_2 = 10^{-3,19}$, tính lại $[HC_2O_4^-]_2$:

$$[HC_2O_4^-]_2 = 0,01.\frac{10^{-4,44}}{10^{-6,38} + 10^{-4,44} + 10^{-5,52}} = 0,0091 \approx [HC_2O_4^-]_1.$$

Kết quả lặp. Vậy $h = 10^{-3,19}$, pH = 3,19.

Chú ý: Nếu áp dụng (II.63) thì pH $= \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76$ sai quá nhiều!

II.5.4. Tính số *gam* axit tactric $H_2C_4H_4O_6$ cần lấy để khi hoà tan vào 50,00 *ml* dung dịch NaOH 0,100 *M* thì pH của dung dịch thu được là 3,71 (bỏ qua sự thay đổi của thể tích).

Lời giải :

Gọi x là số *gam* axit cần lấy → $C_{axit} = \frac{x.1000}{150.50} = \frac{2x}{15}$

Nhận xét: $pH = 3,71 = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{3,04 + 4,37}{2}$, chứng tỏ thành phần chính trong dung dịch là muối axit $NaHC_4H_4O_6$, nghĩa là phản ứng giữa NaOH và axit xảy ra vừa đủ theo phương trình:



$$H_2C_4H_4O_6 + NaOH \rightarrow NaHC_4H_4O_6 + H_2O$$

$$x_{max} = \frac{2x}{15} = 0,1 \rightarrow x = 0,7500\ (gam)$$

(Hoặc có thể tính theo ĐKP).

★II.5.5. Tính số *ml* dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,100 *M* cần phải thêm vào 100,00 *ml* dung dịch Na_2S 0,100 *M* để pH của hệ giảm 0,76 đơn vị.

Lời giải :

Khi chưa thêm $(NH_4)_2SO_4$, trong dung dịch Na_2S có các cân bằng:



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-14+12,9} = 10^{-1,1} \qquad (1)$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-14+7,02} = 10^{-6,98} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

So sánh 3 cân bằng trên ta thấy $K_{b1} >> K_{b2}$ và $K_{b1}.C >> K_w$, do đó coi cân bằng (1) là chủ yếu :



$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-1,1}$$

C 0,1

[ ] $0,1 - x$ x x

Giải phương trình $\frac{x^2}{0,1 - x} = 10^{-1,1}$, ta có: $x = [OH^-] = [HS^-] = 5,78.10^{-2}$

$\rightarrow [H^+] = 10^{-12,76}$ và $[H_2S] = K_{b2}.\dfrac{[HS^-]}{[OH^-]} = K_{b2} = 10^{-6,98}$

Nhận xét: $[OH^-] = [HS^-] >> [H_2S] >> [H^+]$, nghĩa là cách giải gần đúng trên là hợp lí. Vậy dung dịch Na_2S 0,100 M có pH = 12,76.

Gọi V là số *ml* dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,100 M cần phải thêm vào 100,00 *ml* dung dịch Na_2S 0,100 M để pH = 12,76 – 0,76 = 12,00.

$$C_{S^{2-}} = C_{Na_2S} = \frac{0,1.100}{100 + V} = \frac{10}{100 + V}$$

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{0,1.V}{100 + V};\quad C_{NH_4^+} = \frac{0,2.V}{100 + V}$$

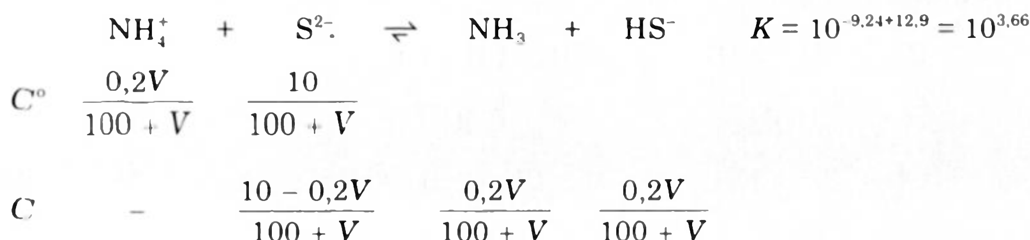
Vì pH = 12,00 nên

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{h}{K_a} = \frac{10^{-12}}{10^{-9,24}} << 1 \rightarrow [NH_4^+] << [NH_3]$$

$$\frac{[H_2S]}{[HS^-]} = \frac{h}{K_{a1}} = \frac{10^{-12}}{10^{-7}} << 1 \rightarrow [H_2S] << [HS^-]$$

$$\frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{h}{K_{a2}} = \frac{10^{-12}}{10^{-12,9}} \approx 1 \rightarrow [HS^-] \approx [S^{2-}]$$

$\rightarrow$ Sau khi phản ứng với NH_4^+, còn dư S^{2-}:



$$NH_4^+ \quad + \quad S^{2-} \quad \rightleftharpoons \quad NH_3 \quad + \quad HS^- \qquad K = 10^{-9,24+12,9} = 10^{3,66}$$

$$C^o \quad \frac{0,2V}{100 + V} \quad \frac{10}{100 + V}$$

$$C \quad - \quad \frac{10 - 0,2V}{100 + V} \quad \frac{0,2V}{100 + V} \quad \frac{0,2V}{100 + V}$$

TPGH :

$$S^{2-}: \frac{10 - 0,2V}{100 + V} M;\quad HS^-: \frac{0,2V}{100 + V} M;$$

$$NH_3: \frac{0,2V}{100 + V} M;\quad SO_4^{2-}: \frac{0,1V}{100 + V} M.$$

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:



$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-12,9} \qquad (4)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (5)$$



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad K_a^{-1} = 10^{9,24} \qquad (6)$$



$$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{7,02} \qquad (7)$$



$$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- \qquad (K_a^{'})^{-1} = 10^2 \qquad (8)$$

Bởi vì $(K_a^{'})^{-1} << K_{a1}^{-1}$, nên có thể bỏ (8) so với (7)

ĐKP với MK là HS^-, NH_3 và H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] - [H_2S] + [S^{2-}] - \frac{10 - 0,2V}{100 + V} - [NH_4^+] \qquad (9)$$

Vì $[H_2S] << [HS^-] \approx [S^{2-}] \rightarrow$ có thể bỏ qua $[H_2S]$ so với $[S^{2-}]$ trong (9):

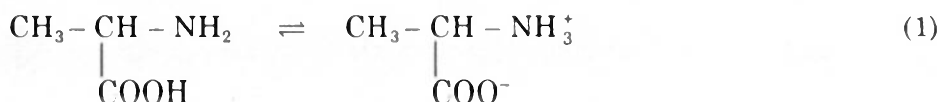
$$h = \frac{K_w}{h} + \frac{10}{100 + V} \cdot \frac{K_{a2}}{K_{a2} + h} - \frac{10 - 0,2V}{100 + V} - \frac{0,2V}{100 + V} \cdot \frac{h}{K_a + h} \qquad (10)$$

Thay các giá trị K_a và $h = 10^{-12}$ vào (10) tính được $V = 37,60\ ml$.

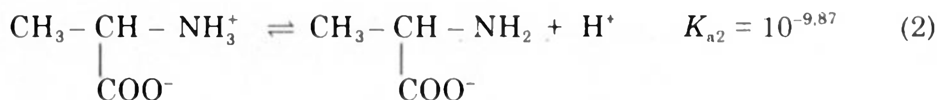
II.5.6. Tính pH của dung dịch axit α–amino propionic $C_3H_7O_2N$ 0,020 M.

Lời giải :

Các cân bằng :



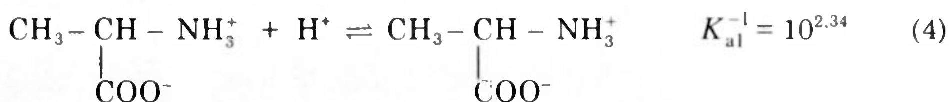
$$CH_3-CH(COOH)-NH_2 \rightleftharpoons CH_3-CH(COO^-)-NH_3^+ \qquad (1)$$



$$CH_3-CH(COO^-)-NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3-CH(COO^-)-NH_2 + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-9,87} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$



$$CH_3-CH(COO^-)-NH_3^+ + H^+ \rightleftharpoons CH_3-CH(COO^-)-NH_3^+ \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{2,34} \qquad (4)$$

ĐKP: $[H^+] = [OH^-] + [CH_3CH(COO)NH_2^-] - [CH_3CH(COOH)NH_3^+]$ (5)

Phương trình (5) có thể biểu diễn dưới dạng đơn giản:

$$[H^+] = h = K_w/h + [HA^-] - [H_2A^+]$$

và có thể áp dụng công thức (II.62). Bởi vì $K_{a2}C >> K_w$ nên

$$h = \sqrt{\frac{K_{a2}C}{1 + K_{a1}^{-1}C}} = \sqrt{\frac{10^{-9,87}.0,020}{1 + 10^{2,34}.0,020}} \approx 7,08.10^{-7} = 10^{-6,15}$$

Vậy pH = 6,15.

Nếu tính theo công thức gần đúng (II.63) thì pH = 6,11, sai lệch 0,04 đơn vị pH.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.5.7. Hãy giải thích tính axit – bazơ và đánh giá gần đúng pH của các dung dịch sau:

a) $NaHSO_3$ b) $(NH_4)_2SO_4$

c) NaH_2AsO_4 d) $HCOONH_4$

e) NH_4CN f) Na_2HAsO_4.

Trả lời: a) pH = 4,5; b) pH = 5,6; c) pH = 4,5;

d) pH = 6,5; e) pH = 9,3; f) pH = 9,2.

II.5.8. Tính pH của:

a) Na_3HY 0,10 *M*; b) Natri malonat 0,10 *M*; c) $Na_3HP_4O_7$ 0,10 *M*.

Trả lời: a) pH = 8,21; b) pH = 4,27; c) pH = 7,93.

II.5.9. Trộn 10,00 *ml* dung dịch Na_3AsO_4 0,060 *M* với 20,00 *ml* dung dịch HCl 0,030 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 9,22.

II.5.10. Tính pH của dung dịch NaHS 0,1 *M*.

Trả lời: pH = 9,83.

II.5.11. Tính pH của dung dịch $NaHSO_3$ 0,02 *M*.

Trả lời: pH = 4,62.

II.5.12. Hoà tan 8,00 *gam* NaOH vào 1 *lit* dung dịch H_3PO_4 0,10 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được (bỏ qua sự thay đổi thể tích).

Trả lời: pH = 9,72.

II.5.13. Trộn 15,00 *ml* dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,030 *M* với 30,00 *ml* dung dịch $Na_2C_2O_4$ 0,015 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 3,06.

★**II.5.14.** Tính thể tích dung dịch H_3PO_4 0,250 *M* phải thêm vào 168 *ml* dung dịch Na_2HPO_4 0,0625 *M* để pH của dung dịch thu được bằng 4,71.

Trả lời: *V* = 42,00 *ml*.

II.5.15. Tính pH của dung dịch EDTA (Na_2H_2Y) 0,030 *M*.

Trả lời: pH = 4,43.

★**II.5.16.** Tính pH của dung dịch $(NH_4)_2HPO_4$ 0,100 *M*.

Trả lời: pH = 8,06

II.5.17. Thêm 20,00 *ml* dung dịch NaOH 0,18 *M* vào 40,00 *ml* H_3AsO_4 0,060 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Hướng dẫn: Thiết lập ĐKP với MK là TPGH gồm $HAsO_4^{2-}$ 0,020 *M* và $H_2AsO_4^-$ 0,020 *M*, từ đó tiến hành tính lặp.

Trả lời: pH = 6,94.

II.5.18. Trộn 1 *ml* dung dịch bão hòa H_2S (*C* = 0,10 *M*) với 1 *ml* NH_3 0,10 *M*. Tính pH của dung dịch.

Trả lời: pH = 8,12.

II.5.19. Trộn 50,00 *ml* dung dịch NH_3 0,150 *M* với 100,00 *ml* dung dịch CH_3COOH 0,075 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 7,00.

★**II.5.20.** Tính nồng độ *C mol/l* của dung dịch phenylalanin có pH = 5,71.

Trả lời: *C* = 0,086 *M*.

★**II.5.21.** pH của các dung dịch H_2A, NaHA cùng nồng độ 0,010 *M* lần lượt là 2,51 và 4,18. Tính nồng độ của dung dịch muối Na_2A có pH = 8,71.

Trả lời: *C* = 0,012 *M*.

II.5.22. Trộn 25,00 *ml* dung dịch axit xitric 0,126 *M* với 45,00 *ml* dung dịch NH_3 0,14 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 5,58.

§II.6. DUNG DỊCH ĐỆM

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Dung dịch đệm là những dung dịch có khả năng điều chỉnh sao cho pH của hệ ít thay đổi khi đưa vào hệ một lượng không lớn axit mạnh hay bazơ mạnh. Dung dịch đệm thường là hỗn hợp một axit yếu và bazơ liên hợp (ví dụ HCOOH và $HCOO^-$, HCO_3^- và CO_3^{2-}) hoặc có thể là dung dịch muối axit của các đa axit như $NaHCO_3$, kali hiđrophtalat, hay là muối của axit yếu hay bazơ yếu (NH_4CN, NH_4CH_3COO).

Đối với hệ đệm gồm axit yếu HA (C_a *M*) và bazơ liên hợp A^- (C_b *M*):



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

Nếu $[H^+]$, $[OH^-] << C_a, C_b$ và $K_w << K_a.C_a$, thì ta có công thức tính gần đúng pH của dung dịch đệm như sau (công thức Henderson – Hasselbalch):

$$[H^+] = K_a.\frac{[HA]}{[A^-]} \approx K_a\frac{C_a}{C_b} \qquad (II.64)$$

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (II.65)$$

Để đặc trưng *cho khả năng đệm của một hệ đệm, người ta dùng khái niệm đệm năng β*. Đệm năng là số *mol* bazơ mạnh *db* (hoặc axit mạnh *da*) cần cho vào một *lít* dung dịch đệm để làm tăng (hoặc giảm) pH một đơn vị.

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \qquad (II.66)$$

(Dấu âm chỉ pH giảm khi thêm axit).

β càng lớn thì hệ có khả năng đệm càng lớn. β phụ thuộc vào tổng nồng độ các axit và bazơ liên hợp (dùng để pha hệ đệm) và phụ thuộc vào tỉ lệ nồng độ giữa chúng. Đệm năng của hệ gồm đơn axit yếu (C_a) và bazơ liên hợp (C_b) được tính theo biểu thức :

$$\beta = 2{,}303.\left(\frac{C.K_a.h}{(K_a + h)^2} + \frac{K_w}{h} + h\right) \qquad (II.67)$$

với $h = [H^+]$ và $C = C_a + C_b$.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.6.1. Phân tích phạm vi áp dụng của phương trình Henderson–Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (1)$$

Lời giải:

Thành phần của hệ đệm là: $HA + A^-$

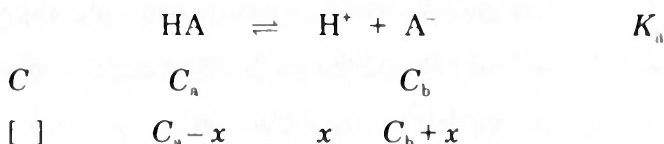


Các cân bằng : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $\quad K_a \quad$ (2)



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w \quad$ (3)

Nếu $K_a.C >> K_w$ thì pH được tính theo (2)

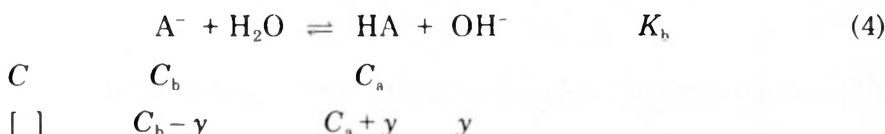


$$\begin{array}{lcccc} & HA & \rightleftharpoons & H^+ + & A^- \qquad K_a \\ C & C_a & & & C_b \\ [\ ] & C_a - x & & x & C_b + x \end{array}$$

$$[H^+] = x = K_a\frac{C_a - x}{C_b + x}.$$

Như vậy phương trình (1) chỉ đúng khi $[H^+] = x << C_a$ và $x << C_b$.

Tương tự nếu môi trường bazơ thì pH sẽ được tính theo phương trình (4) với điều kiện $K_b.C >> K_w$.



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b \qquad (4)$$

C	C_b	C_a	
[ ]	$C_b - y$	$C_a + y$	y

và phương trình (1) cũng chỉ đúng khi $[OH^-] = y << C_a$ và $y << C_b$.

Vậy phạm vi ứng dụng của phương trình Henderson–Hasselbalch là khi $K_a.C, K_b.C >> K_w$ và $[H^+], [OH^-] << C_a, C_b$.

II.6.2. Chứng minh rằng hệ NaA (C_b) và HA (C_a) là một hệ đệm.

Lời giải:

$$pH_0 = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} \qquad (1)$$

Khi thêm một lượng axit mạnh (a) thì $pH_1 = pK_a + \lg\frac{C_b - a}{C_a + a}$ (2)

Khi thêm một lượng bazơ mạnh (b) thì $pH_2 = pK_a + \lg\frac{C_b + b}{C_a - b}$ (3)

Với a, $b << C_a$, C_b thì các phương trình (1), (2) và (3) là đồng nhất nghĩa là khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh hoặc bazơ mạnh thì pH của hệ ít thay đổi. Vậy hệ NaA (C_b) và HA (C_a) là một hệ đệm.

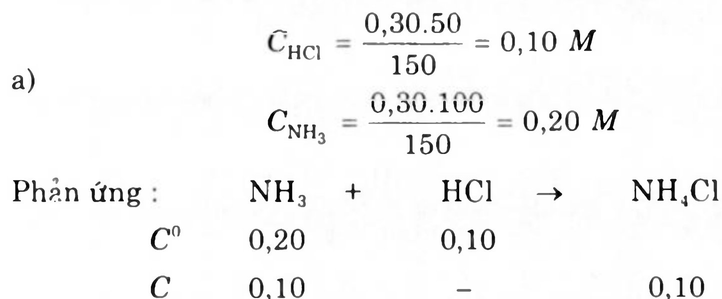
II.6.3. a) Trộn 50,00 *ml* dung dịch HCl 0,30 *M* với 100,00 *ml* dung dịch NH_3 0,30 *M* thu được dung dịch A. Tính pH của dung dịch A.

b) Thêm 0,15 *mmol* HCl vào dung dịch A thì pH của dung dịch thu được sẽ bằng bao nhiêu?

c) Thêm 0,15 *mmol* NaOH vào dung dịch A. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Từ các kết quả trên hãy cho biết nhận xét.

Lời giải :



a) $$C_{HCl} = \frac{0{,}30.50}{150} = 0{,}10\ M$$

$$C_{NH_3} = \frac{0{,}30.100}{150} = 0{,}20\ M$$

Phản ứng :	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
C^0	0,20		0,10		
C	0,10		–		0,10

TPGH : NH_3 0,10 *M*; NH_4^+ 0,10 *M* (dung dịch A).

Ta có hệ đệm : $C_a = C_{NH_4^+} = 0,10\ M$; $C_b = C_{NH_3} = 0,10\ M$.

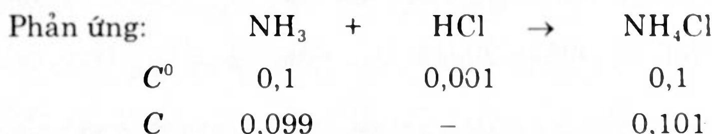
Cân bằng: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$

Áp dụng (II.65): $pH = pK_a + \lg\dfrac{0,1}{0,1} = 9,24$

$[H^+], [OH^-] << C_a, C_b$. Vậy kết quả tính là chấp nhận được.

b) Thêm 0,15 *mmol* HCl vào dung dịch A:

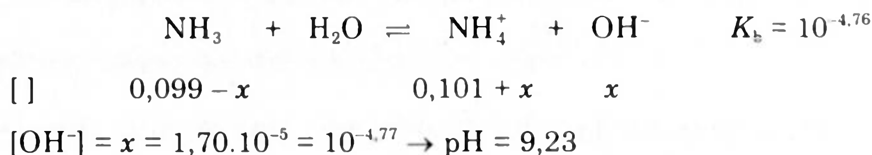
$$C_{HCl} = \frac{0,15}{150} = 1,0.10^{-3}\ M$$



Phản ứng:	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
C^0	0,1		0,001		0,1
C	0,099		–		0,101

TPGH : NH_3 0,099 *M*; NH_4^+ 0,101 *M*

pH của hệ được tính theo cân bằng :



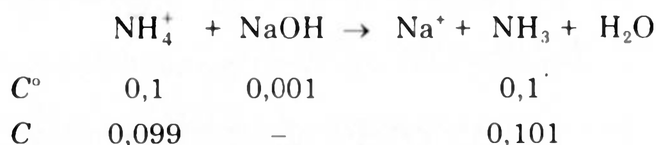
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

$[\ ]$ $\quad 0,099 - x \qquad\qquad 0,101 + x \qquad x$

$[OH^-] = x = 1,70.10^{-5} = 10^{-4,77} \rightarrow pH = 9,23$

hoặc $pH = 9,24 + \lg\dfrac{0,099}{0,101} = 9,23$ ($[H^+], [OH^-] << C_a, C_b$).

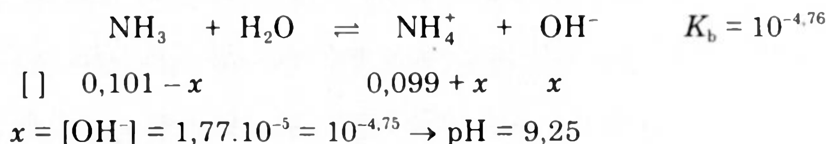
c) Tương tự khi thêm 0,15 *mmol* NaOH vào dung dịch A:



	NH_4^+	+ NaOH	→	Na^+ + NH_3 + H_2O
C^o	0,1	0,001		0,1
C	0,099	–		0,101

TPGH : NH_4^+ 0,099 *M*; NH_3 0,101 *M*.

Cân bằng :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

$[\ ]$ $\quad 0,101 - x \qquad\qquad 0,099 + x \qquad x$

$x = [OH^-] = 1,77.10^{-5} = 10^{-4,75} \rightarrow pH = 9,25$

hoặc pH = 9,24 + $\lg\dfrac{0,101}{0,099}$ = 9,25 ([H^+], [OH^-] << C_a, C_b).

Nhận xét: Việc thêm một lượng ít axit mạnh hay bazơ mạnh vào hỗn hợp NH_4^+ + NH_3 chỉ làm thay đổi pH trong giới hạn ± 0,01 đơn vị pH. Như vậy hỗn hợp NH_4^+ + NH_3 là dung dịch đệm có khả năng duy trì giá trị pH ban đầu hầu như không đổi.

II.6.4. Hãy chứng minh rằng đối với dung dịch đệm gồm đơn axit HA (C_a *M*) và bazơ liên hợp A^- (C_b *M*) thì đệm năng β được tính theo biểu thức tổng quát sau: $\beta = 2,303.\left[\dfrac{C.K_a.h}{(K_a + h)^2} + \dfrac{K_w}{h} + h\right]$, trong đó $h = [H^+]$ và $C = C_a + C_b$.

Lời giải:

Xét hệ đệm gồm HA (C_a *M*) và A^- (C_b *M*):

ĐKP với MK là HA và H_2O: $h = [H^+] = [OH^-] + [A^-] - C_b$ (1)

$$\rightarrow C_b = [A^-] + [OH^-] - h = (C_a + C_b)\frac{K_a}{K_a + h} + \frac{K_w}{h} - h \quad (2)$$

Hay $C_b = C.\dfrac{K_a}{K_a + h} + \dfrac{K_w}{h} - h$ với $C = C_a + C_b$ (3)

Theo định nghĩa $\beta = \dfrac{db}{dpH} = -\dfrac{da}{dpH}$ ta có:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{-db}{d\lg[H^+]} = -2,303[H^+]\frac{db}{d[H^+]} = -2,303.h.\frac{db}{dh} \quad (4)$$

Khi thêm một lượng bazơ mạnh d*b* vào dung dịch đệm thì lượng bazơ yếu sẽ tăng một lượng cũng đúng bằng d*b*, do đó độ biến thiên lượng bazơ yếu dC_b phải bằng lượng bazơ mạnh cho vào dung dịch:

$$dC_b = db \quad (5)$$

Lấy vi phân phương trình (3) theo $h = [H^+]$ ta có:

$$\frac{db}{dh} = \frac{dC_b}{dh} = -\frac{C.K_a}{(K_a + h)^2} - \frac{K_w}{h^2} - 1 \quad (6)$$

Thay (6) vào (4), ta được $\beta = 2{,}303.\left[\dfrac{C.K_a.h}{(K_a + h)^2} + \dfrac{K_w}{h} + h\right]$ (đpcm).

II.6.5. a) Tính đệm năng của dung dịch axit axetic 0,20 *M* và natri axetat 0,50 *M*.

b) Từ giá trị đệm năng đó hãy tính pH của hệ sau khi thêm vào một lít dung dịch đệm trên:

1) 0,010 *mol* HCl; 2) 0,010 *mol* NaOH.

Lời giải:

a) Từ biểu thức (II.67) ta có:

$$\beta = 2{,}303.\left[\frac{C.K_a.h}{(K_a + h)^2} + \frac{K_w}{h} + h\right] \quad (1)$$

Trong đó $h = [H^+]$ được tính từ cân bằng:



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a$$

Áp dụng công thức hệ đệm: $pH = pK_a + \lg\dfrac{C_b}{C_a} = 4{,}76 + \lg\dfrac{0{,}5}{0{,}2} = 5{,}16$

Điều kiện $[H^+]$, $[OH^-] << C_b$, C_a thỏa mãn. Vậy $h = 10^{-5,16}$

Thay $h = 10^{-5,16}$ vào (1), tính được $\beta = 0{,}328$.

b) Từ định nghĩa: $\beta = \dfrac{db}{dpH} = -\dfrac{da}{dpH}$, một cách gần đúng có thể định nghĩa đệm năng là tỉ số giữa hiệu nồng độ (Δb hoặc Δa) và hiệu pH tương ứng (ΔpH) khi chúng có giá trị tương đối nhỏ, nghĩa là:

$$\beta = \frac{\Delta b}{\Delta pH} = -\frac{\Delta a}{\Delta pH} \quad (2)$$

với Δb (hoặc Δa) là nồng độ của bazơ mạnh (hoặc nồng độ của axit mạnh) thêm vào dung dịch đệm

1) Khi thêm 0,010 *mol* HCl vào một lít dung dịch đệm có $\beta = 0{,}328$.

Từ (2) ta có: $\Delta pH = -\dfrac{\Delta a}{\beta} = -\dfrac{0{,}010}{0{,}328} \approx -0{,}03$, nghĩa là khi thêm 0,010 *mol*

HCl và một lít dung dịch đệm trên có pH = 5,16 thì giá trị pH giảm đi 0,03 đơn vị. Vậy pH của hệ thu được là:

$$pH = 5,16 - 0,03 = 5,13$$

2) Tương tự khi thêm 0,010 *mol* NaOH vào một lít dung dịch đệm trên thì $\Delta pH = \dfrac{\Delta b}{\beta} = \dfrac{0,01}{0,328} = 0,03$.

Vậy pH của hỗn hợp thu được là pH = 5,16 + 0,03 = 5,19.

★**II.6.6**. Chứng minh rằng đối với hệ đệm gồm đơn axit yếu HA (C_a *M*) và bazơ liên hợp NaA (C_b *M*) thì đệm năng đạt giá trị cực đại khi $C_a = C_b$ và có giá trị bằng $\beta_{max} = 0,576\,C$ với $C = C_a + C_b$.

Lời giải:

Đối với hệ đệm gồm đơn axit yếu và bazơ liên hợp, đệm năng được tính theo biểu thức: $\beta = 2,303\left[\dfrac{C.K_a.h}{(K_a + h)^2} + \dfrac{K_w}{h} + h\right]$ (1)

Nếu h và $\dfrac{K_w}{h} << \dfrac{CK_a h}{(K_a + h)^2}$ thì $\beta = 2,303\dfrac{CK_a h}{(K_a + h)^2}$ (2)

Thay $h \approx K_a\dfrac{[HA]}{[A^-]} \approx K_a\dfrac{C_a}{C_b}$ vào (2) ta được :

$$\beta = 2,303\frac{CK_a^2\dfrac{C_a}{C_b}}{K_a^2(1+\dfrac{C_a}{C_b})^2} = 2,303\frac{C_a.C_b}{(C_a + C_b)} = 2,303\frac{C_aC_b}{C} \quad (3)$$

Khi $C = C_a + C_b$ = const thì điều kiện để β_{max} là $\dfrac{d\beta}{dC_b} = 0$ (4)

Từ (3) ta có $d\beta = \dfrac{2,303}{C}(C_a dC_b + C_b dC_a)$ (5)

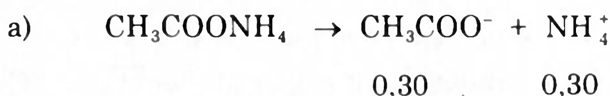
Vì $dC_b = -dC_a \rightarrow \dfrac{d\beta}{dC_b} = \dfrac{2,303}{C}(C_a - C_b) = 0$ khi $C_a = C_b$, tức là β_{max} khi $C_a = C_b$ và $C_a + C_b$ = const.

Khi đó $\beta_{max} = 2{,}303\dfrac{C_a^2}{C} = 2{,}303\dfrac{C^2}{4C} = 2{,}303\dfrac{C}{4} \approx 0{,}576C$ (đpcm).

II.6.7. a) Hãy chứng minh dung dịch CH_3COONH_4 0,03 *M* có tính chất một dung dịch đệm.

b) Hãy so sánh tính chất đệm này với hỗn hợp đệm CH_3COOH + CH_3COONa cùng nồng độ 0,30 *M*.

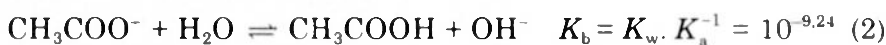
Lời giải:



a) $$CH_3COONH_4 \rightarrow \underset{0,30}{CH_3COO^-} + \underset{0,30}{NH_4^+}$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a' = 10^{-9,24} \qquad (1)$$



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = K_w . K_a^{-1} = 10^{-9,24} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

Cân bằng (3) là không đáng kể do $K_w << K_a'.C$

So sánh (1) và (2) ta thấy: $K_a' = K_b$. Vậy dung dịch có môi trường trung tính, pH = 7,00.

Hoặc tính theo ĐKP với MK là NH_4^+ và CH_3COO^-:

$$[H^+] = [NH_3] - [CH_3COOH].$$

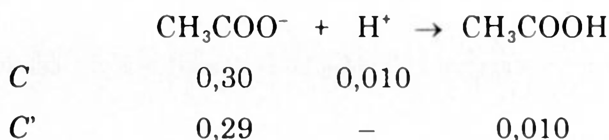
Sau khi tổ hợp cần thiết ta được:

$$h = [H^+] = \sqrt{\frac{K_a'[NH_4^+]}{1 + K_a^{-1}[CH_3COO^-]}} \approx \sqrt{\frac{K_a'C}{1 + K_a^{-1}C}}$$

$$h = \sqrt{K_a'.K_a} = 10^{-7} \text{ (vì } K_a^{-1}.C >> 1).$$

Vậy pH = 7,00.

Khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh, ví dụ 0,010 *mol* HCl vào 1 *lit* dung dịch CH_3COONH_4 thì:



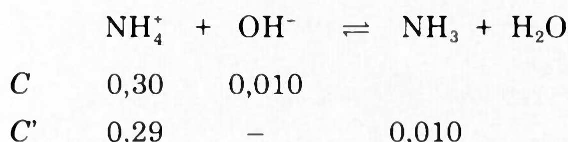
	CH_3COO^-	+ H^+	$\rightarrow CH_3COOH$
C	0,30	0,010	
C'	0,29	–	0,010

TPGH: CH_3COO^- 0,29 *M*; CH_3COOH 0,010 *M*; NH_4^+ 0,30 *M* và pH được quyết định bởi hệ đệm CH_3COOH và CH_3COO^-.

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} = 4,76 + \lg\frac{0,29}{0,010} = 6,22$$

$\Delta pH = 6,22 - 7,00 = -0,78$ (trong khi đó nếu thêm 0,010 *mol* HCl vào 1 *lit* nước thì pH = 2,00 nghĩa là $\Delta pH = -5$).

Tương tự nếu thêm 0,010 *mol* NaOH vào 1 *lit* dung dịch CH_3COONH_4 trên thì:



	NH_4^+ +	OH^- ⇌	NH_3 +	H_2O
C	0,30	0,010		
C'	0,29	–	0,010	

TPGH: NH_4^+ 0,29 *M*; NH_3 0,010 *M*; CH_3COO^- 0,30 *M* và pH của hệ do hệ đệm NH_4^+, NH_3 quyết định.

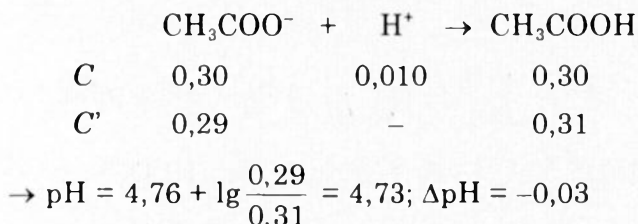
$$pH = 9,24 + \lg\frac{0,01}{0,29} = 7,78$$

$\Delta pH = 7,78 - 7,00 = 0,78$ (trong khi đó nếu thêm 0,010 *mol* NaOH vào 1 *lit* nước thì pH = 12; $\Delta pH = 5$)

$\Delta pH = \pm\ 0,78$ nhỏ, do đó dung dịch CH_3COONH_4 có khả năng đệm.

b) Đối với hệ đệm liên hợp CH_3COOH 0,30 *M* và CH_3COO^- 0,30 *M* thì $pH = 4,76 + \lg\frac{0,30}{0,30} = 4,76$.

Khi thêm 0,010 *mol* HCl vào 1 *lit* dung dịch đệm liên hợp trên:



	CH_3COO^- +	H^+ →	CH_3COOH
C	0,30	0,010	0,30
C'	0,29	–	0,31

$$\rightarrow pH = 4,76 + \lg\frac{0,29}{0,31} = 4,73;\ \Delta pH = -0,03$$

Tương tự khi thêm 0,010 *mol* NaOH vào 1 *lit* dung dịch đệm liên hợp thì $pH = 4,76 + \lg\frac{0,31}{0,29} = 4,79$; $\Delta pH = 0,03$

Như vậy so với hệ đệm CH_3COONH_4 thì khả năng đệm của hệ đệm liên hợp (CH_3COOH và CH_3COO^-) cùng nồng độ tốt hơn (ΔpH nhỏ hơn).

II.6.8. Thêm rất chậm 20,00 *ml* HCl 0,075 *M* vào 30,00 *ml* dung dịch Na_2CO_3 0,050 *M*. Hãy chứng minh rằng dung dịch thu được có thể làm dung dịch đệm.

Lời giải :

$$C_{HCl} = \frac{0,075.20}{50} = 0,030\ M$$

$$C_{Na_2CO_3} = \frac{0,050.30}{50} = 0,030\ M$$



Phản ứng: $H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$

	H^+	CO_3^{2-}	HCO_3^-
	0,030	0,030	
	–	–	0,030

TPGH: HCO_3^- 0,030 *M*



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-10,33}$$



$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{6,35}$$

Nhận xét: $K_{a2}.C = 3.10^{-12,33} = 1,4.10^{-12} >> K_w$ và $K_{a1} = 10^{-6,35} << C = 0,030$

do đó $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$.

Thêm 0,001 *mol* HCl vào 1 *lit* hỗn hợp thu được:



$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$$

	HCO_3^-	H^+	H_2CO_3
C	0,03	0,001	
C'	0,029	–	0,001

$$pH = 6,35 + \lg\frac{0,029}{0,001} = 7,81 \rightarrow \Delta pH = -0,53 \text{ (nhỏ)}$$

Thêm 0,001 *mol* NaOH vào 1 *lit* dung dịch HCO_3^- :



$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$$

	HCO_3^-	OH^-	H_2O	CO_3^{2-}
C	0,03	0,001		
C'	0,029	–		0,001

$$pH = 10,33 + \lg\frac{0,001}{0,029} = 8,87 \rightarrow \Delta pH = 0,53 \text{ (nhỏ)}$$

Như vậy khi thêm 0,001 *mol* axit mạnh hoặc bazơ mạnh vào 1 *lit* dung dịch $NaHCO_3$ 0,030 *M* thì $\Delta pH = \pm 0,53$, chứng tỏ rằng dung dịch $NaHCO_3$ có thể làm dung dịch đệm.

II.6.9. Hãy điều chế dung dịch đệm có pH = 5,00 đi từ dung dịch CH_3COOH 0,20 *M* và muối CH_3COONa rắn.

Lời giải :

$pH = 5,00 \rightarrow [OH^-] = 10^{-9} << C_a = 0,20$ và $K_a = 10^{-4,76} >> K_w$ do đó áp dụng công thức $pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{0,2} \rightarrow C_b = 0,348\ M$.

$$\rightarrow m_{CH_3COONa} = 0,348.82 = 28,50\ gam$$

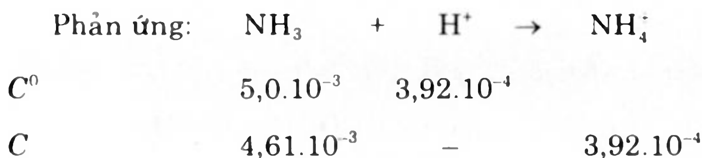
Cách điều chế: Cân 28,50 *gam* CH_3COONa và hoà tan trong 1 *lit* dung dịch CH_3COOH 0,20 *M*.

II.6.10. Trộn 25,00 *ml* NH_3 $8,0.10^{-3}$ *M* với 15,00 *ml* dung dịch HCl $1,046.10^{-3}$ *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Lời giải:

$$C_{NH_3} = \frac{8,0.10^{-3}.25,00}{40,00} = 5,0.10^{-3}\ M$$

$$C_{HCl} = \frac{1,046.10^{-3}.15,00}{40,00} = 3,92.10^{-4}\ M$$



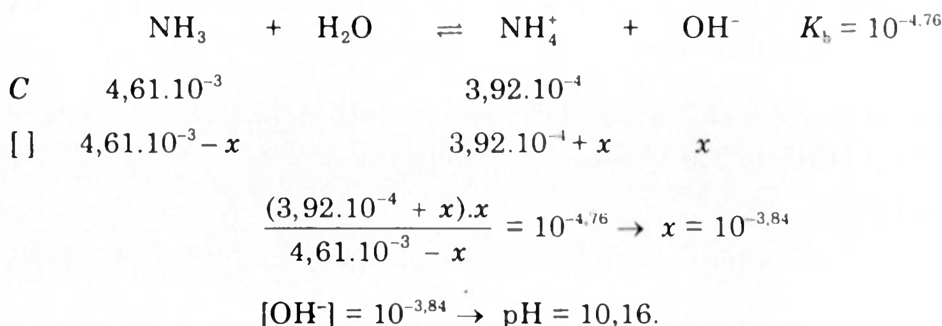
Phản ứng:	NH_3	+ H^+	$\rightarrow$	NH_4^+
C^0	$5,0.10^{-3}$	$3,92.10^{-4}$		
C	$4,61.10^{-3}$	–		$3,92.10^{-4}$

TPGH: NH_4^+ $3,92.10^{-4}$ *M* và NH_3 $4,61.10^{-3}$ *M*.

Áp dụng phương trình Henderson – Hasselbalch:

$$pH = 9,24 + \lg\frac{4,61.10^{-3}}{3,92.10^{-4}} = 10,31.$$

$[H^+] = 10^{-10,31} \rightarrow [OH^-] = 10^{-3,69} \approx C_a \approx C_b$. Vậy điều kiện áp dụng của phương trình Henderson – Hasselbalch là không thoả mãn. Cần phải tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
C	$4,61.10^{-3}$	$3,92.10^{-4}$	
[ ]	$4,61.10^{-3} - x$	$3,92.10^{-4} + x$	x

$$\frac{(3,92.10^{-4} + x).x}{4,61.10^{-3} - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 10^{-3,84}$$

$$[OH^-] = 10^{-3,84} \rightarrow pH = 10,16.$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.6.11. Cho biết thành phần, tính chất của dung dịch đệm. Thế nào là đệm năng?

II.6.12. Giải thích định tính tác dụng đệm của:

a) Hỗn hợp NH_3 0,10 *M* và NH_4NO_3 0,10 *M*.

b) Na_2HPO_4 0,025 *M* và KH_2PO_4 1,025 *M*.

II.6.13. So sánh đệm năng của các hỗn hợp đệm sau đây:

a) CH_3COOH 1,0 *M* + CH_3COONa 1,0 *M*.

b) CH_3COOH 0,10 *M* + CH_3COONa 0,90 *M*.

c) CH_3COOH 0,10 *M* + CH_3COONa 0,10 *M*.

II.6.14. Cho các hỗn hợp sau đây:

a) HCOOH 0,100 *M* và HCOONa 0,050 *M*.

b) 20,00 *ml* NaOH 0,050 *M* và 20,00 *ml* HCOOH 0,150 *M*.

c) 50,00 *ml* HCl 0,150 *M* và 150,00 *ml* HCOONa 0,075 *M*.

Cho biết sự giống nhau và khác nhau của các hệ nói trên.

II.6.15. Tính pH của dung dịch gồm C_6H_5COOH 0,030 *M* và C_6H_5COONa 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 3,74.

II.6.16. Trộn 100,00 *ml* kali hiđrophtalat 0,030 *M* với 50,00 *ml* NaOH 0,015 *M*. Tính pH của dung dịch thu được.

Trả lời: pH = 4,95.

II.6.17. Tính pH và đệm năng của các dung dịch sau:

a) CH_3COOH 0,025 *M* + CH_3COONa 0,075 *M*.

b) CH_3COOH 0,050 *M* + CH_3COONa 0,050 *M*.

c) CH_3COOH 0,075 *M* + CH_3COONa 0,025 *M*.

Từ các kết quả tính đệm năng của các dung dịch trên hãy rút ra nhận xét.

Trả lời: a) pH = 5,24; $\beta = 4,3.10^{-2}$

b) pH = 4,76; $\beta = 5,75.10^{-2}$

c) pH = 4,28; $\beta = 4,3.10^{-2}$

Hệ b) có đệm năng lớn nhất ($C_a = C_b$).

II.6.18. Chứng minh rằng hệ NH_3 0,10 *M* + NH_4^+ 0,50 *M* là một hệ đệm. Tính đệm năng của hệ.

Trả lời: $\beta = 0,192$.

II.6.19. Tính tổng nồng độ của dung dịch NH_3 và NH_4Cl phải có trong dung dịch đệm NH_3 + NH_4Cl có pH = 9,00 để khi thêm 0,020 *mol* NaOH vào 1 *lit* dung dịch đệm này thì pH tăng không quá 0,40 đơn vị.

Trả lời: $C = 9,36.10^{-2}$ *M*.

II.6.20. Tìm mối quan hệ giữa nồng độ axit fomic (C_a *mol*/*l*) với fomiat natri (C_b *mol*/*l*) cần phải thiết lập để pH dung dịch thu được bằng:

a) 4,15 b) 6,50.

Trả lời: a) $C_b = 2,51.C_a$ (nếu $h << C_a, C_b$) hoặc $C_b = 2,51C_a - 2,49.10^{-4}$ (nếu $h \approx C_a, C_b$).

b) $C_b = 562,3.C_a - 1,4.10^{-4}$.

★**II.6.21.** Tính số *ml* HCOONa 5,0 *M* và số *gam* HCOOH cần lấy để pha thành 1 *lit* dung dịch đệm có pH = 4,00 và đệm năng $\beta = 0,350$.

Hướng dẫn: Thay các giá trị $[H^+]$, K_a và β vào biểu thức tính β sẽ tính được tổng nồng độ C, từ đó suy ra [HCOOH] và [HCOONa]. Dựa vào cân bằng phân li của HCOOH ta tính được số *ml* HCOONa và số *gam* của HCOOH.

Trả lời: $V = 84{,}38$ *ml*; $a = 10{,}91$ *gam*.

II.6.22. Hãy pha chế 500,00 *ml* dung dịch đệm có pH = 9,50 đi từ dung dịch HCl 0,01 *M* và muối rắn Na_2CO_3 (bỏ qua sự thay đổi thể tích trong quá trình hoà tan).

Hướng dẫn: Từ pH = 9,50 suy ra thành phần của hệ đệm gồm HCO_3^- và CO_3^{2-} nghĩa là sau khi phản ứng với HCl, còn dư Na_2CO_3 từ đó tính được số *gam* Na_2CO_3 (dựa vào ĐLTDKL) cần lấy để hoà tan vào 500,0 *ml* dung dịch HCl 0,010 *M*.

Trả lời: 0,62 *gam*.

II.6.23. Thiết lập công thức tính đệm năng của axit mạnh nồng độ *C mol/l*. Áp dụng tính đệm năng của các dung dịch:

a) HNO_3 0,050 *M*; b) $HClO_4$ 0,10 *M*; c) HCl 1 *M*.

Trả lời: a) 0,115; b) 0,2303; c) 2,303.

II.6.24. Thiết lập công thức tính đệm năng của hệ bazơ mạnh nồng độ *C mol/l*. Áp dụng tính đệm năng của dung dịch KOH 0,060 *M* và NaOH 0,150 *M*.

Trả lời: 0,138 và 0,345.

II.6.25. Thiết lập công thức tính đệm năng của dung dịch đơn axit yếu HA (C_a *mol/l*, pK_a). Tính pH và đệm năng của các dung dịch sau:

a) HCOOH $2{,}00.10^{-3}$ *M*; b) C_6H_5COOH $3{,}00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: a) pH = 3,29; $\beta = 2{,}06.10^{-3}$.

b) pH = 2,87; $\beta = 6{,}05.10^{-3}$.

II.6.26. Thiết lập công thức tính đệm năng của dung dịch đơn bazơ yếu NaA (C_b *M*, chỉ số hằng số phân li axit của axit liên hợp là pK_a). So sánh với biểu thức tính đệm năng của axit liên hợp HA cùng nồng độ. Tính đệm năng của dung dịch C_6H_5COONa $3,00.10^{-2}$ *M*.

Trả lời: $\beta = 1,005.10^{-5}$.

II.6.27. Chứng minh rằng có thể dùng dung dịch Na_2HPO_4 0,10 *M* làm dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch Na_2HPO_4 0,10 *M* trước và sau khi thêm 0,0010 *mol* HCl vào 1 *lit* dung dịch trên. Tính đệm năng của hệ.

Hướng dẫn: Áp dụng công thức $\beta = -\dfrac{\Delta a}{\Delta pH}$

Trả lời: 9,72; 9,17; $\beta = 1,82.10^{-3}$.

II.6.28. Tính pH của hệ sau khi thêm 0,010 *mol* HCl vào 1 *lit* dung dịch đệm gồm HCOOH 0,10 *M* và HCOONa 0,10 *M*.

Hướng dẫn: $C_a = C_b \rightarrow pH = pK_a$ (trước khi thêm HCl) và đệm năng đạt $\beta_{max} = 2,303.\dfrac{C_a + C_b}{4}$, từ đó tính được Δ pH.

Trả lời: pH = 3,66.

II.6.29.

a) Đánh giá sự thay đổi pH của hỗn hợp đệm gồm $NaHCO_3$ và Na_2CO_3 cùng nồng độ *C* = 0,10 *M* khi thêm vào 1 *lit* dung dịch đệm trên:

1) 0,0010 *mol* axit mạnh.

2) 0,0020 *mol* bazơ mạnh.

b) Tính pH trong từng trường hợp (trước và sau khi thêm axit, bazơ).

Trả lời: a) 1. $\Delta pH = -8,69.10^{-3}$; 2. $\Delta pH = 0,017$.

b) 10,33; ≈ 10,32; ≈ 10,35.

II.6.30. Trộn 10,00 *ml* dung dịch HNO_3 0,0010 *M* với 40,00 *ml* dung dịch $Na_2C_2O_4$ 0,0010 *M*. Tính pH và đệm năng của dung dịch thu được.

Hướng dẫn: Xác định TPGH. Việc tính pH theo phương trình Henderson – Hasselbalch không thỏa mãn, do đó phải tính theo ĐLTDKL.

Trả lời: pH = 4,79; $\beta = 3,65.10^{-4}$.

II.6.31. Tính nồng độ của axit HCl, biết rằng khi trộn 150,00 *ml* dung dịch này với 100,00 *ml* dung dịch Na_3PO_4 0,200 *M* thì pH của hỗn hợp thu được bằng 7,21. Tính đệm năng của hỗn hợp.

Trả lời: $C = 0{,}200\ M$; $\beta = 0{,}046$.

II.6.32. Tính đệm năng của hệ thu được khi trộn 18,00 *ml* dung dịch NaOH 0,0010 *M* với 42,00 *ml* dung dịch H_3PO_4 $2{,}0.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: $\beta = 4{,}84.10^{-5}$.

★**II.6.33.** Tính hằng số phân li axit của axit HA, biết rằng sau khi thêm 0,030 *mol* HNO_3 vào 1 *lit* dung dịch gồm HA và NaA có tổng nồng độ là 0,862 *M* và pH = 5,00 thì pH của dung dịch giảm không quá 0,3 đơn vị.

Hướng dẫn: Tính $\beta = -\dfrac{\Delta C_a}{\Delta pH}$, từ đó thay giá trị β vào biểu thức tính đệm năng của hỗn hợp đệm gồm đơn axit yếu và bazơ liên hợp để tính K_a.

Trả lời: $pK_a = 3{,}75$, hoặc $pK_a = 6{,}25$.

★**II.6.34.** Tính số *gam* $Na_2HPO_4.2H_2O$ phải cho vào 500 *ml* dung dịch H_3PO_4 0,010 *M* để pH của dung dịch thu được bằng 7,30 (coi thể tích không đổi trong quá trình hoà tan).

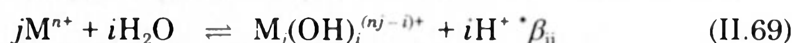
Trả lời: 3,079 *gam*.

§II.7. CÂN BẰNG TẠO PHỨC HIĐROXO CỦA CÁC ION KIM LOẠI

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Trong dung dịch nước, các ion kim loại là những axit có khả năng cho proton và tạo ra các phức hiđroxo kim loại (đặc tính axit của các ion kim loại phụ thuộc vào bản chất và điện tích của chúng):


$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (II.68)$$


$$jM^{n+} + iH_2O \rightleftharpoons M_j(OH)_i^{(nj-i)+} + iH^+ \quad {}^*\beta_{ij} \qquad (II.69)$$

$$\text{Với } {}^*\beta_{ij} = \frac{[M_j(OH)_i^{(nj-i)+}][H^+]^i}{[M^{n+}]^j} \qquad \text{(II.70)}$$

Trong trường hợp đơn giản khi trong dung dịch chỉ có một quá trình tạo phức hiđroxo hoặc các quá trình tạo phức hiđroxo xảy ra với mức độ chênh lệch nhau nhiều thì có thể tính gần đúng theo ĐLTDKL áp dụng cho một cân bằng chính như đối với các hệ đơn axit yếu.

Trong trường hợp các quá trình tạo phức hiđroxo xảy ra với mức độ tương đương nhau thì có thể tính lặp theo ĐKP như đối với các hỗn hợp các đơn axit yếu hoặc như đối với các hệ đa axit thông thường.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

II.7.1. Giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của $Fe(ClO_4)_3$.

Lời giải:


$Fe(ClO_4)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3ClO_4^-$


$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad lg^*\beta = -2,17 \quad (1)$

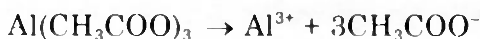

$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\quad lg^*\beta_{22} = -2,85 \quad (2)$


$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\quad lgK_w = -14 \quad (3)$

$[H^+]_{dd} > [OH^-]_{dd}$. Vậy dung dịch có phản ứng axit.

II.7.2. Mô tả cân bằng và giải thích tính axit – bazơ trong dung dịch nước của $Al(CH_3COO)_3$.

Lời giải:

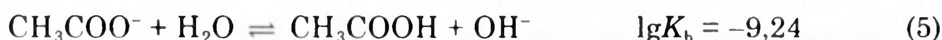

$Al(CH_3COO)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3CH_3COO^-$


$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+$ $\quad lg^*\beta = -4,3 \quad (1)$


$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\quad lg^*\beta_{22} = -14,56 \quad (2)$


$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+$ $\quad lg^*\beta_4 = -24,25 \quad (3)$


$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\quad lgK_w = -14 \quad (4)$


$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ $\quad lgK_b = -9,24 \quad (5)$

So sánh các cân bằng (1), (2), (3), (4) ta thấy $*\beta >> *\beta_{22} \approx K_w >> *\beta_4$, do đó có thể coi trong dung dịch chủ yếu gồm cân bằng (1) (Al^{3+} thể hiện tính axit) và (5) (CH_3COO^- thể hiện tính bazơ). Do $*\beta = 10^{-4,3} >> K_b = 10^{-9,24} \rightarrow$ dung dịch nước của $Al(CH_3COO)_3$ có phản ứng axit.

II.7.3. Tính cân bằng trong dung dịch $Hg(NO_3)_2$ 0,010 *M* ở pH = 2,0.

Lời giải:


$Hg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons HgOH^+ + H^+$ $\quad lg*\beta_1 = -3,65 \quad (1)$


$Hg^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_2 + 2H^+$ $\quad lg*\beta_2 = -7,72 \quad (2)$


$Hg^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)_3^- + 3H^+$ $\quad lg*\beta_3 = -22,57 \quad (3)$

Vì $*\beta_1 >> *\beta_2 >> *\beta_3$ nên có thể coi trong dung dịch cân bằng (1) là chính:


$Hg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons HgOH^+ + H^+ \quad 10^{-3,65}$


[ ] $\quad 0,01-x \quad\quad x \quad\quad 10^{-2}$

$$\frac{10^{-2}.x}{0,01-x} = 10^{-3,65} \rightarrow x = 2,2.10^{-4}$$

Vậy $[HgOH^+] = 2,2.10^{-4}$ *M*; $[Hg^{2+}] = 9,8.10^{-3}$ *M*.

Hoặc có thể áp dụng định luật BTNĐ ban đầu đối với Hg^{2+}, với sự chấp nhận 2 dạng tồn tại chính là Hg^{2+} và $HgOH^+$:

$$C = 0,01 = [Hg^{2+}] + [HgOH^+] = [Hg^{2+}](1 + *\beta_1 h^{-1}) \text{ (với } h = [H^+])$$

$$\rightarrow [Hg^{2+}] = \frac{0,01}{1 + 10^{-3,65+2}} = 0,0098\ M$$

$$[HgOH^+] = *\beta_1[Hg^{2+}].h^{-1} = 2,2.10^{-4}\ M$$

$$[Hg(OH)_2] = *\beta_2[Hg^{2+}].h^{-2} = 1,87.10^{-6}\ M$$

$$[Hg(OH)_3^-] = *\beta_3[Hg^{2+}].h^{-3} = 2,64.10^{-19}\ M$$

Kết quả tính cho thấy việc tính cân bằng theo (1) là hoàn toàn thoả mãn.

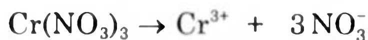
II.7.4. Tính pH của hệ gồm $Cr(NO_3)_3$ 0,2 *M* và HNO_3 0,0010 *M*.

Lời giải:



$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

0,001



$$Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr^{3+} + 3NO_3^-$$

0,20



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+ \qquad *\beta_1 = 10^{-3,8} \qquad (1)$$

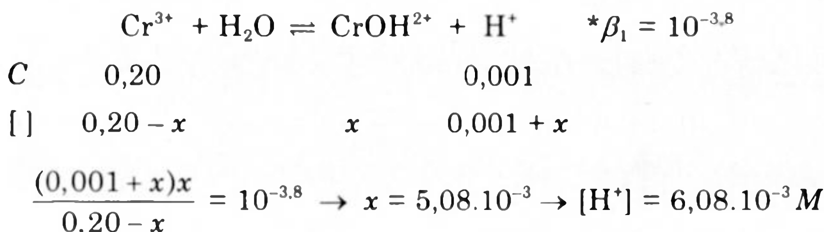


$$Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + 2H^+ \qquad *\beta_2 = 10^{-10,0} \qquad (2)$$



$$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4H^+ \qquad *\beta_4 = 10^{-26,0} \qquad (3)$$

Vì môi trường axit và vì $*\beta_1 >> *\beta_2 >> *\beta_4$, nên có thể coi cân bằng (1) là chính:



$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+ \qquad *\beta_1 = 10^{-3,8}$$

	Cr^{3+}	$CrOH^{2+}$	H^+
C	0,20		0,001
[ ]	$0,20 - x$	x	$0,001 + x$

$$\frac{(0,001 + x)x}{0,20 - x} = 10^{-3,8} \rightarrow x = 5,08.10^{-3} \rightarrow [H^+] = 6,08.10^{-3}\,M$$

Việc kiểm tra cho thấy cách giải trên hợp lí. Vậy pH = 2,22.

II.7.5. Tính pH và cân bằng trong dung dịch $Ni(NO_3)_2$ $5,00.10^{-2}$ M.

Lời giải:

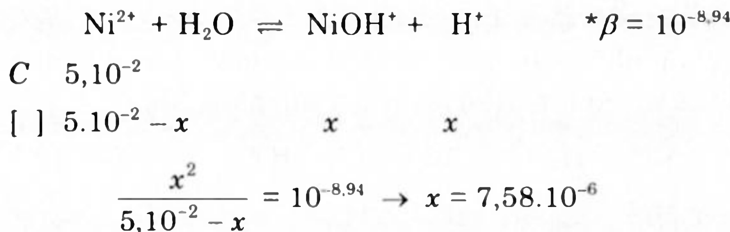


$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad *\beta = 10^{-8,94} \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta thấy $*\beta.C >> K_w$ nên có thể coi cân bằng (1) chiếm ưu thế và tính pH theo ĐLTDKL cho cân bằng này:



$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad *\beta = 10^{-8,94}$$

	Ni^{2+}	$NiOH^+$	H^+
C	$5,10^{-2}$		
[ ]	$5.10^{-2} - x$	x	x

$$\frac{x^2}{5,10^{-2} - x} = 10^{-8,94} \rightarrow x = 7,58.10^{-6}$$

Vậy $[H^+] = [NiOH^+] = 7,58.10^{-6}\,M$; $[Ni^{2+}] \approx 5,0.10^{-2}\,M$; pH = 5,12.

II.7.6. Tính pH của dung dịch $Co(NO_3)_2$ 0,010 *M*.

Lời giải:



$$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-11,20} \qquad (1)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta thấy ${}^*\beta.C \approx K_w$ nên không thể bỏ qua cân bằng phân li của nước. Áp dụng ĐKP với MK là Co^{2+} và H_2O, ta có:

$$h = [H^+] = [CoOH^+] + [OH^-] = \frac{K_w}{h} + \frac{{}^*\beta[Co^{2+}]}{h}$$

$$h = \sqrt{K_w + {}^*\beta[Co^{2+}]} \qquad (3)$$

Chấp nhận $[Co^{2+}]_0 \approx C = 0,010\ M \rightarrow h_1 = 2,7.10^{-7} = 10^{-6,57}$.

Từ giá trị h_1 tính lại $[Co^{2+}]_1 = \dfrac{C}{1 + {}^*\beta.h^{-1}} = \dfrac{0,01}{1 + 10^{-11,2+6,57}} = 0,010$. Kết quả lặp. Vậy pH = 6,57.

II.7.7. Tính cân bằng trong dung dịch $AlCl_3$ $2,00.10^{-2}$ *M*.

Lời giải:



$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$$



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+ \qquad \lg{}^*\beta_1 = -4,3 \qquad (1)$$



$$2Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad \lg{}^*\beta_{22} = -14,56 \qquad (2)$$

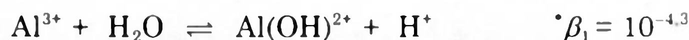


$$Al^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_4^- + 4H^+ \qquad \lg{}^*\beta_4 = -24,25 \qquad (3)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \lg K_w = -14 \qquad (4)$$

Một cách gần đúng có thể so sánh: ${}^*\beta_1 >> {}^*\beta_{22} >> {}^*\beta_4$ và ${}^*\beta_1.C_{Al^{3+}} >> K_w$ cho nên có thể chấp nhận cân bằng (1) là chính so với 3 cân bằng còn lại (chính xác hơn có thể so sánh tích số ion của 4 cân bằng !).



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+ \qquad {}^*\beta_1 = 10^{-4,3}$$

C $\quad 2.10^{-2}$

$[\ ]$ $\quad 2.10^{-2} - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x$

$$\frac{x^2}{2.10^{-2} - x} = 10^{-4,3} \rightarrow x = 9,75.10^{-4}$$

$[Al(OH)^{2+}] = [H^+] = 9,75.10^{-4} M$ và $[Al^{3+}] = 1,9.10^{-2} M$

Kiểm tra điều kiện:

$$[Al_2(OH)_2^{4+}] = {}^*\beta_{22}.\frac{[Al^{3+}]^2}{[H^+]^2} = 10^{-14,56}.\frac{(1,9.10^{-2})^2}{(9,75.10^{-4})^2} = 1,05.10^{-12} << [Al(OH)^{2+}]$$

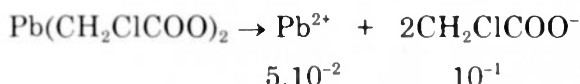
$$[Al(OH)_4^-] = {}^*\beta_4.\frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^4} = 10^{-24,25}.\frac{1,9.10^{-2}}{(9,75.10^{-4})^4} = 1,18.10^{-14} << [Al(OH)^{2+}]$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{9,75.10^{-4}} = 1,03.10^{-11} << [H^+]$$

Điều kiện thoả mãn, chứng tỏ (1) chiếm ưu thế. Như vậy cách giải gần đúng trên là hợp lí.

II.7.8. Tính pH của dung dịch $Pb(CH_2ClCOO)_2$ $5,00.10^{-2} M$ (giả thiết bỏ qua các phức hiđroxo đa nhân của Pb^{2+}).

Lời giải:



$$Pb(CH_2ClCOO)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2CH_2ClCOO^-$$

$$\quad 5.10^{-2} \qquad 10^{-1}$$



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\qquad {}^*\beta_1 = 10^{-7,8}$ (1)



$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2H^+$ $\qquad {}^*\beta_2 = 10^{-17,2}$ (2)



$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$ $\qquad {}^*\beta_3 = 10^{-28}$ (3)



$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (4)



$CH_2ClCOO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_2ClCOOH$ $\qquad K_a^{-1} = 10^{2,86}$ (5)

Trong dung dịch có 4 quá trình cho proton và một quá trình thu proton, do đó không thể tính theo ĐLTDKL áp dụng cho một cân bằng.

Áp dụng ĐKP với MK là Pb^{2+}, CH_2ClCOO^- và H_2O:

$h = [H^+] = [OH^-] + [PbOH^+] + 2[Pb(OH)_2] + 3[Pb(OH)_3^-] - [CH_2ClCOOH]$ (6)

So sánh các cân bằng trên ta thấy do ${}^*\beta_1 >> {}^*\beta_2 >> {}^*\beta_3$ và ${}^*\beta_1.C_{Pb^{2+}} >> K_w$ do đó (6) trở thành :

$$[H^+] + [CH_2ClCOOH] \approx [PbOH^+] \qquad (7)$$

hay $\quad h^2(1+ K_a^{-1}[CH_2ClCOO^-]) = {}^*\beta_1[Pb^{2+}]$ (8)

$$\rightarrow h = \sqrt{\frac{{}^*\beta_1[Pb^{2+}]}{1 + K_a^{-1}[CH_2ClCOO^-]}} \qquad (9)$$

Chấp nhận $[Pb^{2+}]_0 \approx C_{Pb^{2+}} = 5,0.10^{-2}$; $[CH_2ClCOO^-]_0 \approx C_{CH_2ClCOO^-} = 1,0.10^{-1}$

và thay vào (9) để tính h_1: $h_1 = \sqrt{\dfrac{10^{-7,8}.5.10^{-2}}{1 + 10^{2,86}.10^{-1}}} = 3,28.10^{-6} = 10^{-5,48}$

Từ giá trị h_1 tính lại $[Pb^{2+}]_1$, và $[CH_2ClCOO^-]_1$:

$$[Pb^{2+}]_1 = \frac{C_{Pb^{2+}}}{1 + {}^*\beta_1.h^{-1} + {}^*\beta_2.h^{-2} + {}^*\beta_3.h^{-3}} \approx 5.10^{-2} = [Pb^{2+}]_0$$

$$[CH_2ClCOO^-]_1 = 10^{-1}.\frac{10^{-2,86}}{10^{-2,86} + 3,28.10^{-6}} \approx 10^{-1} = [CH_2ClCOO^-]_0$$

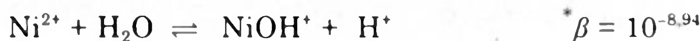
Kết quả lặp. Vậy pH = 5,48. Cách giải trên là hợp lí.

Chú ý: Một cách gần đúng có thể coi $Pb(CH_2ClCOO)_2$ là một chất điện li lưỡng tính và có thể đánh giá pH theo (II.62):

$$h = \sqrt{\frac{10^{-7,8}.5.10^{-2}}{1 + 10^{2,86}.10^{-1}}} = 3,28.10^{-6} = 10^{-5,48}, \text{ và pH} = 5,48.$$

II.7.9. Tính pH của hệ gồm $Ni(NO_3)_2$ 0,050 *M* và NH_4NO_3 0,370 *M*.

Lời giải: Các quá trình:


$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-8,94}$


$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$


$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 10^{-14}$

Đánh giá mức độ phân li của NH_4^+:


$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$

C $\quad$ 0,37

[ ] $\quad 0,37 - x \qquad x \qquad x$

$\dfrac{x^2}{0,37 - x} = 10^{-9,24} \rightarrow x = 1,46.10^{-5} << 0,37$, do đó có thể coi lượng NH_3 sinh ra là không đáng kể, nên chấp nhận bỏ qua sự tạo phức amin của Ni^{2+}.

Áp dụng ĐKP với MK là Ni^{2+}, NH_4^+, H_2O ta có:

$h = [H^+] = [OH^-] + [NH_3] + [NiOH^+]$. Sau khi tổ hợp cần thiết ta có:

$$h = \sqrt{K_w + K_a[NH_4^+] + {}^*\beta[Ni^{2+}]} \qquad (1)$$

Chấp nhận $[NH_4^+]_0 \approx C_{NH_4^+} = 0,370$; $[Ni^{2+}]_0 \approx C_{Ni^{2+}} = 0,050$, thay vào (1), tính được $h_1 = 1,64.10^{-5}\ M = 10^{-4,78}\ M$.

Thay giá trị $h_1 = 10^{-4,78}$ vừa tính được vào các biểu thức (2) và (3)

$[NH_4^+] = C_{NH_4^+}.\dfrac{h}{K_a + h}$ (2); $[Ni^{2+}] = \dfrac{C_{Ni^{2+}}}{1 + {}^*\beta h^{-1}}$ (3) để tính lại:

$$[NH_4^+]_1 = 0,37.\frac{10^{-4,78}}{10^{-9,24} + 10^{-4,78}} \approx 0,3 = [NH_4^+]_0$$

$$[Ni^{2+}]_1 = 0,050.\frac{1}{1 + 10^{-8,94}.10^{4,78}} \approx 0,050 = [Ni^{2+}]_0$$

Kết quả lặp. Vậy pH = 4,78.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

II.7.10. Cho lg$^*\beta_1$ của phản ứng tạo phức hiđroxo của Pb^{2+} là –7,8. Tính lgβ của phức Pb^{2+}–OH.

Trả lời: lgβ = 6,2.

II.7.11. Tính pH trong dung dịch $AgNO_3$ 0,0100 *M*.

Trả lời: pH = 6,76.

II.7.12. Đánh giá thành phần cân bằng trong dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ 0,0500 *M*.

Trả lời: pH = 1,72; $[Fe^{3+}] = 3,11.10^{-2}\ M$;

$[FeOH^{2+}] = 1,12.10^{-2}\ M$; $[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 3,85.10^{-3}\ M$.

II.7.13. Tính pH của dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,0100 *M*.

Trả lời : pH = 5,48.

II.7.14. Tính pH và thành phần cân bằng trong dung dịch $Cr(ClO_4)_3$ 0,12 *M*.

Trả lời: pH = 2,37; $[Cr^{3+}] = 1,16.10^{-1}\ M$; $[CrOH^{2+}] = 4,28.10^{-3}\ M$.

$[Cr(OH)_2^+] = 6,31.10^{-7}\ M$; $[Cr(OH)_4^-] = 3,44.\ 10^{-18}\ M$.

II.7.15. Đánh giá pH của dung dịch $Cu(NO_3)_2$ 0,060 *M*.

Trả lời: pH = 2,58.

II.7.16. Tính cân bằng trong dung dịch $Bi(ClO_4)_3$ $3{,}00.10^{-2}$ *M* và $HClO_4$ 0,250 *M*.

Trả lời: pH = 0,60; $[Bi^{3+}] = 2{,}72.10^{-2}$ *M*;

$[BiOH^{2+}] = 2{,}83.10^{-3}$ *M*; $[Bi_6O_6^{6+}] = 3{,}03.10^{-3}$ *M*.

II.7.17. Tính pH của dung dịch $Cd(ClO_4)_2$ 0,15 *M*.

Trả lời: pH = 5,28.

II.7.18. Đánh giá pH của dung dịch $Pb(ClO_4)_2$ 0,54 *M*.

Trả lời: pH = 4,03.

II.7.19. Tính cân bằng trong dung dịch $Hg(NO_3)_2$ 0,075 *M*.

Trả lời: pH = 2,39; $[Hg^{2+}] = 7{,}1.10^{-2}$ *M*; $[HgOH^+] = 3{,}91.10^{-3}$ *M*;

$[Hg(OH)_2] = 8{,}17.10^{-5}$ *M*; $[Hg(OH)_3^-] = 2{,}84.\ 10^{-17}$ *M*.

II.7.20. Tính pH của hỗn hợp $Sn(NO_3)_2$ 0,50 *M* và HNO_3 0,0062 *M*.

Trả lời: pH = 1,19.

II.7.21. Trộn 20,00 *ml* dung dịch $Pb(ClO_4)_2$ 0,0225 *M* với 25,00 *ml* dung dịch $Ni(NO_3)$ 0,0900 *M*. Tính pH của hỗn hợp thu được.

Trả lời: pH = 4,83.

II.7.22. Tính thành phần cân bằng trong dung dịch gồm $Mg(NO_3)_2$ 0,050 *M*, $Fe(NO_3)_3$ 0,030 *M* và HNO_3 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 1,70; $[Fe^{3+}] = 2{,}02.10^{-2}$ *M*; $[Mg^{2+}] = 0{,}050$ *M*;

$[FeOH^{2+}] = 6{,}89.10^{-3}$ *M*, $[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 1{,}47.10^{-3}$ *M*.

II.7.23. Tính pH của hỗn hợp gồm $MgSO_4$ 0,050 *M*; $Fe_2(SO_4)_3$ 0,030 *M* và H_2SO_4 0,10 *M*.

Trả lời: pH = 1,52.

★**II.7.24.** Tính cân bằng trong dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ 0,010 *M* ở pH = 2,0.

Hướng dẫn: Từ biểu thức của BTNĐ ban đầu đối với Fe^{3+} rút ra biểu thức tính, từ đó thực hiện tính lặp gần đúng liên tục để tính $[Fe^{3+}]$. Hoặc đưa về phương trình bậc hai với $[Fe^{3+}]$.

Trả lời: $[Fe^{3+}] = 5,5.10^{-3}$ *M*; $[FeOH^{+}] = 3,7.10^{-3}$ *M*;

$[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 4,3.10^{-4}$ *M*.

★**II.7.25.** Tính pH của hỗn hợp gồm CH_3COOH 1,0 *M*; $Al(CH_3COO)_3$ 0,010 *M*.

Hướng dẫn: Áp dụng ĐKP với MK là Al^{3+}, CH_3COOH

Trả lời: pH = 3,23.

II.7.26. Tính cân bằng trong dung dịch $Fe(NO_2)_2$ $1,00.10^{-3}$ *M* ($pK_{HNO_2} = 3,2$).

Trả lời: pH = 4,78; $[Fe^{2+}] = 9,32.10^{-4}$ *M*; $[FeOH^{+}] = 6,8.10^{-5}$ *M*;

$[NO_2^-] = 1,95.10^{-3}$ *M*; $[HNO_2] = 5,11.10^{-5}$ *M*.

Chú ý: Nếu áp dụng (II.62) thì pH = 4,805 (không tính lặp).

Chương III

CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

§III.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG VỀ PHỨC CHẤT

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Các phức chất được tạo thành từ các phân tử hay ion, có khả năng tồn tại độc lập. Các phức chất có thể trung hoà điện hoặc tích điện âm hay dương. Phức chất gồm nhóm trung tâm (hay chất tạo phức) liên kết với phối tử bằng tương tác tĩnh điện hay liên kết phối trí. Số phối trí của phức phụ thuộc bản chất của ion trung tâm, bản chất của phối tử và quan hệ nồng độ giữa chúng. Mỗi ion kim loại có một số phối trí cực đại N.

Hằng số tạo thành (hằng số bền) từng nấc k_i và hằng số bền tổng hợp β_i đặc trưng cho quá trình tạo phức từng nấc và tổng hợp. Các hằng số k_i và β_i càng lớn thì phức càng bền.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

III.1.1. Thế nào là phản ứng tạo phức? Cho biết tên riêng của các chất tham gia phản ứng tạo phức.

Lời giải:

– Phản ứng tạo phức là phản ứng kết hợp giữa các loại chất riêng biệt để tạo thành ion hoặc phân tử phức tạp có khả năng tồn tại độc lập và phân li trở lại các loại chất ban đầu.

– Tên các chất phản ứng: trung tâm phối trí và phối tử. Các trung tâm phối trí thường là các ion kim loại (ion trung tâm); phối tử có thể là ion hoặc phân tử chứa các nhóm có khả năng nhường một hoặc nhiều cặp electron để tạo thành liên kết với ion trung tâm.

III.1.2. Thế nào là số phối trí?

Lời giải: Số phối tử liên kết với một nhóm trung tâm gọi là số phối trí của phức chất.

III.1.3. Thế nào là một phức càng?

Lời giải: Phức càng là một phức vòng chứa ion kim loại và thuốc thử có chứa hai hoặc nhiều nhóm cho các cặp electron ở các vị trí tạo được cấu trúc dị vòng.

III.1.4. Cho sơ đồ tổng quát của phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và phối tử:



$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$$

Hãy biểu diễn: hằng số tạo phức từng nấc k_i, hằng số tạo thành tổng hợp β_i và viết biểu thức ĐLTDKL áp dụng cho mỗi cân bằng. Thiết lập biểu thức liên hệ giữa k_i và β_i.

Lời giải:

Hằng số tạo phức từng nấc k_i



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

Hằng số tạo thành tổng hợp



$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = k_1$$



$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = k_1 k_2$$

III.1.5. Viết các quá trình tạo phức từng nấc và tạo phức tổng hợp giữa Cd^{2+} và Br^- (có ghi kèm các hằng số cân bằng tương ứng). Viết biểu thức ĐLBTKL cho các cân bằng xảy ra.

Lời giải

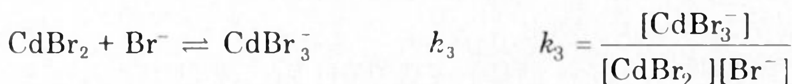
Quá trình tạo phức từng nấc:



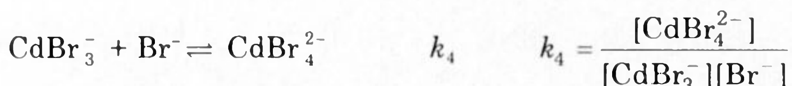
$$Cd^{2+} + Br^- \rightleftharpoons CdBr^+ \qquad k_1 \qquad k_1 = \frac{[CdBr^+]}{[Cd^{2+}][Br^-]}$$



$$CdBr^+ + Br^- \rightleftharpoons CdBr_2 \qquad k_2 \qquad k_2 = \frac{[CdBr_2]}{[CdBr^+][Br^-]}$$



$$CdBr_2 + Br^- \rightleftharpoons CdBr_3^- \qquad k_3 \qquad k_3 = \frac{[CdBr_3^-]}{[CdBr_2][Br^-]}$$

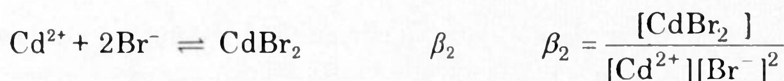


$$CdBr_3^- + Br^- \rightleftharpoons CdBr_4^{2-} \qquad k_4 \qquad k_4 = \frac{[CdBr_4^{2-}]}{[CdBr_3^-][Br^-]}$$

Quá trình tạo phức tổng hợp:



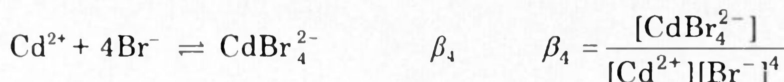
$$Cd^{2+} + Br^- \rightleftharpoons CdBr^+ \qquad \beta_1 \qquad \beta_1 = \frac{[CdBr^+]}{[Cd^{2+}][Br^-]}$$



$$Cd^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons CdBr_2 \qquad \beta_2 \qquad \beta_2 = \frac{[CdBr_2]}{[Cd^{2+}][Br^-]^2}$$



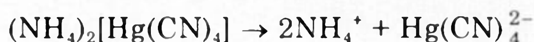
$$Cd^{2+} + 3Br^- \rightleftharpoons CdBr_3^- \qquad \beta_3 \qquad \beta_3 = \frac{[CdBr_3^-]}{[Cd^{2+}][Br^-]^3}$$



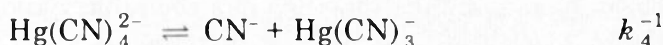
$$Cd^{2+} + 4Br^- \rightleftharpoons CdBr_4^{2-} \qquad \beta_4 \qquad \beta_4 = \frac{[CdBr_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][Br^-]^4}$$

III.1.6. Hãy mô tả các quá trình xảy ra trong dung dịch nước của $(NH_4)_2[Hg(CN)_4]$.

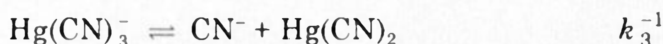
Lời giải:



$$(NH_4)_2[Hg(CN)_4] \rightarrow 2NH_4^+ + Hg(CN)_4^{2-}$$



$$Hg(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons CN^- + Hg(CN)_3^- \qquad k_4^{-1}$$



$$Hg(CN)_3^- \rightleftharpoons CN^- + Hg(CN)_2 \qquad k_3^{-1}$$



$$Hg(CN)_2 \rightleftharpoons CN^- + Hg(CN)^+ \qquad k_2^{-1}$$



$$Hg(CN)^+ \rightleftharpoons CN^- + Hg^{2+} \qquad k_1^{-1}$$



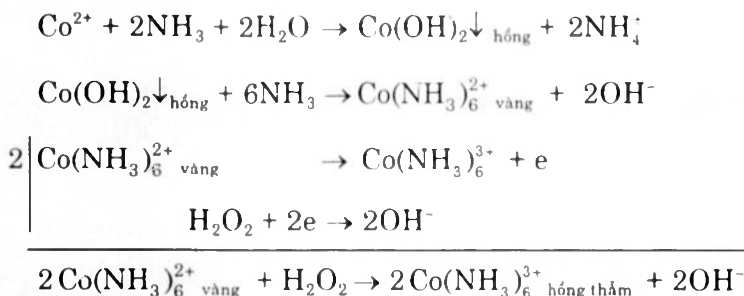
$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a$$



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w$$

III.1.7. Nhỏ rất chậm dung dịch NH_3 vào dung dịch $Co(NO_3)_2$ cho đến dư, mới đầu thấy kết tủa hồng xuất hiện sau tan, dung dịch có màu vàng. Thêm tiếp H_2O_2 vào dung dịch và đun nóng thấy dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng thẫm. Hãy viết phương trình ion để giải thích hiện tượng.

Lời giải:



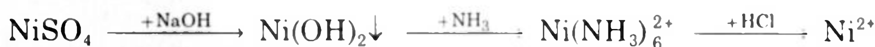
$$Co^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Co(OH)_2\downarrow_{\text{hồng}} + 2NH_4^+$$

$$Co(OH)_2\downarrow_{\text{hồng}} + 6NH_3 \rightarrow Co(NH_3)_6^{2+}{}_{\text{vàng}} + 2OH^-$$

$$2\left|\begin{array}{l} Co(NH_3)_6^{2+}{}_{\text{vàng}} \rightarrow Co(NH_3)_6^{3+} + e \\ H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \end{array}\right.$$

$$2\,Co(NH_3)_6^{2+}{}_{\text{vàng}} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Co(NH_3)_6^{3+}{}_{\text{hồng thẫm}} + 2OH^-$$

III.1.8. Viết phương trình phản ứng và cho biết hiện tượng xảy ra theo sơ đồ sau:



$$NiSO_4 \xrightarrow{+NaOH} Ni(OH)_2\downarrow \xrightarrow{+NH_3} Ni(NH_3)_6^{2+} \xrightarrow{+HCl} Ni^{2+}$$

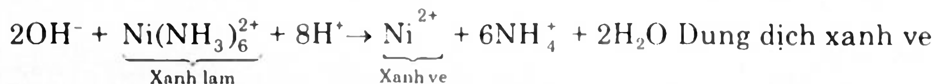
Lời giải:



$$\underbrace{Ni^{2+}}_{\text{Xanh ve}} + 2OH^- \rightarrow \underbrace{Ni(OH)_2}_{\text{Xanh nhạt}}\downarrow$$ Xuất hiện kết tủa xanh nhạt



$$\underbrace{Ni(OH)_2}_{\text{Xanh nhạt}}\downarrow + 6NH_3 \rightarrow \underbrace{Ni(NH_3)_6^{2+}}_{\text{Xanh lam}} + 2OH^-$$ Kết tủa tan, dung dịch xanh lam



$$2OH^- + \underbrace{Ni(NH_3)_6^{2+}}_{\text{Xanh lam}} + 8H^+ \rightarrow \underbrace{Ni^{2+}}_{\text{Xanh ve}} + 6NH_4^+ + 2H_2O$$ Dung dịch xanh ve

III.1.9. Cho logarit hằng số tạo phức tổng hợp của các phức xiano cađimi là: $\lg\beta_1 = 6{,}01$; $\lg\beta_2 = 11{,}12$; $\lg\beta_3 = 15{,}65$; $\lg\beta_4 = 17{,}92$.

Hãy tính hằng số cân bằng của các quá trình sau:



a) $Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(CN)_3^- + CN^-$



b) $CdCN^+ + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2$

Lời giải:

Các quá trình tạo phức tổng hợp:



$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons CdCN^+$ β_1 (1)



$Cd^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2$ β_2 (2)

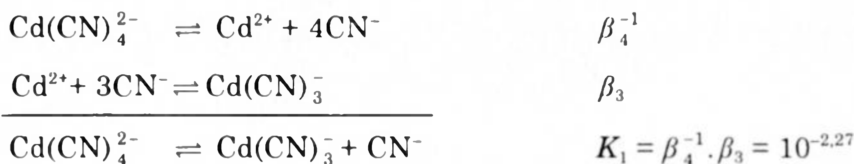


$Cd^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^-$ β_3 (3)



$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$ β_4 (4)

a) Tổ hợp (3) và (4):

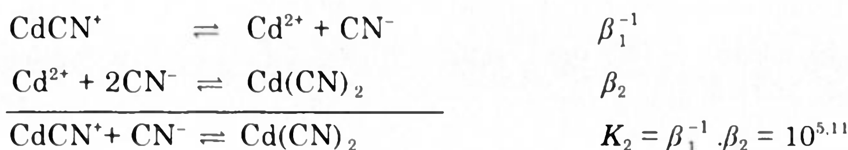


$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- \qquad \beta_4^{-1}$$

$$Cd^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^- \qquad \beta_3$$

$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(CN)_3^- + CN^- \qquad K_1 = \beta_4^{-1}.\beta_3 = 10^{-2,27}$$

b) Tổ hợp (1) và (2):



$$CdCN^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + CN^- \qquad \beta_1^{-1}$$

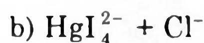
$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2 \qquad \beta_2$$

$$CdCN^+ + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2 \qquad K_2 = \beta_1^{-1}.\beta_2 = 10^{5,11}$$

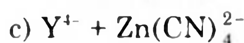
III.1.10. Trong các trường hợp sau:



a) $Cu(NH_3)_4^{2+} + H^+$



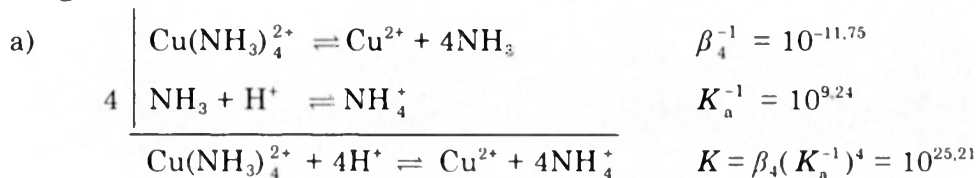
b) $HgI_4^{2-} + Cl^-$



c) $Y^{4-} + Zn(CN)_4^{2-}$

trường hợp nào có phản ứng? Tính hằng số cân bằng.

Lời giải:



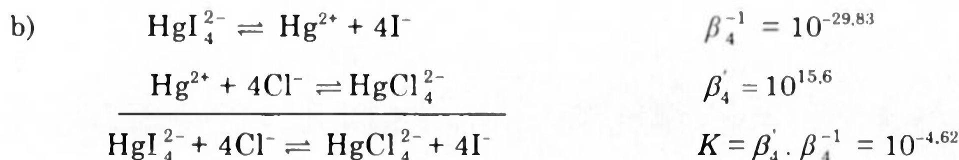
a)

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \qquad \beta_4^{-1} = 10^{-11,75}$$

$$4 \times \quad NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad K_a^{-1} = 10^{9,24}$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+ \qquad K = \beta_4(K_a^{-1})^4 = 10^{25,21}$$

K rất lớn → phản ứng có xảy ra.



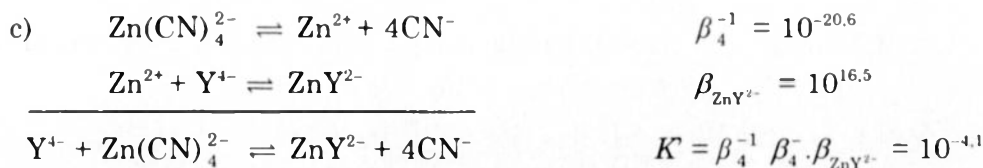
b)

$$HgI_4^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^- \qquad \beta_4^{-1} = 10^{-29,83}$$

$$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} \qquad \beta_4' = 10^{15,6}$$

$$HgI_4^{2-} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + 4I^- \qquad K = \beta_4'.\beta_4^{-1} = 10^{-4,62}$$

K bé, phản ứng khó xảy ra.



c)

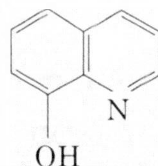
$$Zn(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^- \qquad \beta_4^{-1} = 10^{-20,6}$$

$$Zn^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} \qquad \beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16,5}$$

$$Y^{4-} + Zn(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} + 4CN^- \qquad K' = \beta_4^{-1}\ \beta_4^{-}.\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{-4,1}$$

K' nhỏ, phản ứng khó xảy ra.

III.1.11. Trong phân tử 8–oxiquinolin



có nhóm tạo muối –OH và nhóm tạo liên kết phối trí –N=.

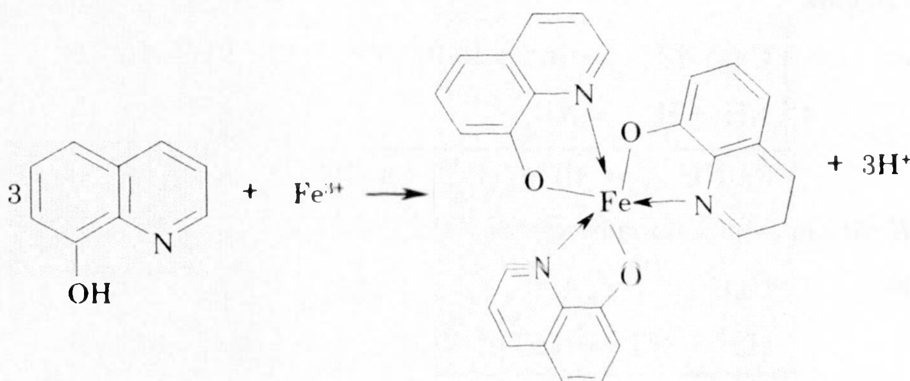
a) Hãy cho biết khi tham gia phản ứng với Fe^{3+} thì 8–oxiquinolin sẽ tạo thành phức càng có mấy vòng kín và số phối tử cực đại bằng bao nhiêu?

b) Viết sơ đồ cấu tạo của phức chất của Fe^{3+} với 8–oxiquinolin ứng với số phối tử cực đại.

Lời giải:

a) Trong phân tử 8–oxiquinolin có 1 nhóm tạo muối –OH và 1 nhóm tạo liên kết phối trí –N=, nghĩa là khi tham gia liên kết nó có khả năng chiếm đồng thời 2 phối vị xung quanh ion kim loại, vì vậy sẽ tạo thành phức càng có (2 – 1 =) 1 vòng kín và số phối tử cực đại (q) sẽ bằng 1/2 số phối trí cực đại (N) của ion Fe^{3+}: $q = \dfrac{N}{n} = \dfrac{6}{2} = 3$.

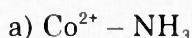
b) Sơ đồ tạo phức:



BÀI TẬP VẬN DỤNG

III.1.12. Viết các quá trình tạo phức từng nấc và tạo phức tổng hợp của các phức chất sau (có ghi kèm các hằng số k và β).

Viết biểu thức ĐLBTKL cho các cân bằng xảy ra:


a) $Co^{2+} – NH_3$ (n = 6)


b) $Al^{3+} – F^-$ (n = 6)

c) $Fe^{3+} - SCN^-$ ($n = 5$) d) $Pb^{2+} - CH_3COO^-$ ($n = 4$)

e) $Cd^{2+} - CN^-$ ($n = 4$) f) $Bi^{3+} - Br^-$ ($n = 4$)

g) $Ag^+ - S_2O_3^{2-}$ ($n = 2$) h) $Hg^{2+} - Br^-$ ($n = 4$).

III.1.13. Mô tả các quá trình (có ghi kèm hằng số cân bằng) xảy ra trong dung dịch nước của các chất sau đây:


$[Ni(NH_3)_6]SO_4$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $K_2[HgCl_4]$; $Na_2[Co(SCN)_4]$; $K[BiBr_4]$.

III.1.14. Nhỏ từng giọt dung dịch NH_3 vào dung dịch gồm Cu^{2+} và Cd^{2+} đến dư. Thêm vài giọt KCN, sau đó thêm Na_2S. Hãy cho biết hiện tượng và viết phương trình phản ứng ion để minh hoạ.

Trả lời: Mới đầu xuất hiện phức chất $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (xanh đậm) và $Cd(NH_3)_4^{2+}$ (không màu), sau chuyển sang phức $Cu(CN)_4^{3-}$ không màu rất bền và phức $Cd(CN)_4^{2-}$ kém bền hơn. Cho Na_2S chỉ có kết tủa CdS màu vàng.

III.1.15. Nhỏ dần dung dịch NaOH vào dung dịch $Zn(NO_3)_2$ cho đến dư, có kết tủa trắng xuất hiện, sau đó kết tủa tan, thu được dung dịch không màu. Nếu thêm tiếp NH_4Cl rắn vào dung dịch và đun nóng thấy có mùi khai bay lên. Hãy viết phương trình phản ứng ion để giải thích hiện tượng.

III.1.16. Thêm vài giọt K_2CrO_4 vào dung dịch $AgNO_3$ thấy có kết tủa màu đỏ gạch. Thêm từng giọt dung dịch NH_3 vào phần kết tủa thu được, thấy kết tủa tan, dung dịch có màu vàng nhạt. Nếu thêm chậm HCl vào dung dịch trên cho đến dư thì có kết tủa trắng xuất hiện và dung dịch có màu hồng da cam. Giải thích hiện tượng và viết phương trình ion (giả thiết dung dịch K_2CrO_4 và dung dịch HCl cùng nồng độ).

III.1.17. Hãy viết phương trình ion và giải thích các hiện tượng sau:


$CoCl_{2(hồng)} \xrightarrow{+NaOH\ từ\ từ} \downarrow_{xanh} \rightarrow \downarrow_{hồng} \xrightarrow{+NH_3\ dư}$ dung dịch màu vàng $\xrightarrow{NH_4SCN + axeton} Co(SCN)^{2-}_{4(xanh)}$

III.1.18. Nhỏ dần dung dịch NH_4SCN vào dung dịch $Fe(NO_3)_3$ cho đến dư, thấy xuất hiện màu đỏ nhạt đến màu đỏ máu. Thêm dung dịch NaF

vào hỗn hợp trên thấy mất màu đỏ, thu được dung dịch không màu. Thêm tiếp dung dịch $Al(NO_3)_3$, màu đỏ xuất hiện trở lại. Hãy giải thích hiện tượng và viết phương trình phản ứng.

Hướng dẫn: Phức FeF_3 không màu bền hơn phức $Fe(SCN)_3$ và kém bền hơn phức AlF_6^{3-}.

III.1.19. Trình bày và giải thích hiện tượng xảy ra khi cho một luồng khí H_2S đi qua dung dịch chứa $K_2[Cd(CN)_4]$.

III.1.20. Cho dung dịch NaF vào hỗn hợp Fe^{3+} và Co^{2+}, thấy dung dịch có màu hồng nhạt. Thêm NH_4SCN và vài giọt axeton vào hỗn hợp trên thì dung dịch có màu xanh. Hãy viết các phương trình phản ứng để giải thích hiện tượng.

III.1.21. Tính hằng số cân bằng của các quá trình sau:


a) $Ag(SCN)_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(SCN)_2^- + SCN^-$


b) $AgSCN + 2SCN^- \rightleftharpoons Ag(SCN)_3^{2-}$


c) $Ag(SCN)_4^{3-} \rightleftharpoons Ag(SCN)_2^- + 2SCN^-$


d) $Ag(SCN)_3^{2-} + SCN^- \rightleftharpoons Ag(SCN)_4^{3-}$

Biết rằng logarit hằng số bền tổng hợp của các phức thioxiano bạc là:

$$\lg\beta_1 = 4{,}8;\ \lg\beta_2 = 8{,}23;\ \lg\beta_3 = 9{,}50;\ \lg\beta_4 = 9{,}52.$$

Trả lời: a) $10^{-1,27}$; b) $10^{4,7}$; c) $10^{1,29}$; d) $10^{0,02}$.

III.1.22. Trong dung dịch $Cu^{2+} - NH_3$ có các cân bằng sau:


$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+}$ $\qquad \lg\beta_1 = 4{,}04$

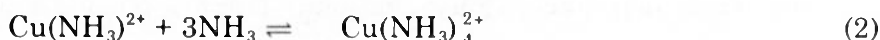

$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$ $\qquad \lg\beta_2 = 7{,}47$


$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+}$ $\qquad \lg\beta_3 = 10{,}27$


$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ $\qquad \lg\beta_4 = 11{,}75$

a) Tính hằng số cân bằng của các phản ứng:


$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+} + 2NH_3$ (1)


$Cu(NH_3)^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ (2)

b) Tính nồng độ các dạng phức trong dung dịch nếu:

$[Cu^{2+}] = 1{,}0.10^{-4}M$; $[NH_3] = 1{,}0.10^{-3}M$.

c) Tính nồng độ ban đầu của Cu^{2+} và NH_3 trước khi xảy ra phản ứng tạo phức (bỏ qua các quá trình phụ).

Trả lời: a) $10^{-6,23}$ và $10^{7,71}$.

b) $[Cu(NH_3)^{2+}] = 1{,}096.10^{-3}M$; $[Cu(NH_3)_2^{2+}] = 2{,}95.10^{-3}M$;

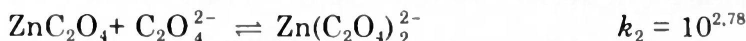
$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = 1{,}86.10^{-3}M$; $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 5{,}62.10^{-5}M$.

c) $C_{Cu^{2+}} = 6{,}06.10^{-3}M$; $C_{NH_3} = 1{,}38.10^{-2}M$.

III.1.23. Cho biết:

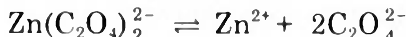


$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons ZnC_2O_4 \qquad k_1 = 10^{4,87}$



$ZnC_2O_4 + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Zn(C_2O_4)_2^{2-} \qquad k_2 = 10^{2,78}$

a) Hãy tính hằng số cân bằng của các quá trình sau và ghi tên các hằng số tương ứng:



$Zn(C_2O_4)_2^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2C_2O_4^{2-}$



$ZnC_2O_4 \rightleftharpoons Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$

b) Tính $[Zn^{2+}]$, $[Zn(C_2O_4)_2^{2-}]$, biết $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}60\ M$ và $[ZnC_2O_4] = 4{,}45.10^{-5}M$.

Trả lời: a) $10^{-7,65}$; $10^{-4,87}$.

b) $[Zn^{2+}] = 1{,}0.10^{-9}M$; $[Zn(C_2O_4)_2^{2-}] = 1{,}61.10^{-2}M$.

III.1.24. Sự tạo phức giữa Cd^{2+} và NH_3 có các hằng số cân bằng:

$\lg k_1 = 2{,}55$; $\lg k_2 = 2{,}01$; $\lg k_3 = 1{,}34$; $\lg k_4 = 0{,}84$.

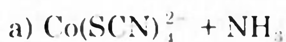
a) Tính các giá trị $\lg\beta_1$; $\lg\beta_2$; $\lg\beta_3$; $\lg\beta_4$.

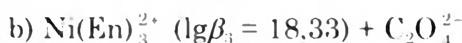
b) Tính nồng độ ban đầu của Cd^{2+} và NH_3, nếu $[Cd^{2+}] = 1{,}0.10^{-5}\ M$; $[NH_3] = 0{,}10\ M$.

Trả lời: a) 2,55 ; 4,56 ; 5,90 ; 6,74.

b) $C_{Cd^{2+}} = 0{,}017\ M$; $C_{NH_3} = 0{,}15\ M$.

III.1.25. Cho biết khả năng phản ứng và tính các hằng số cân bằng trong các trường hợp sau đây:

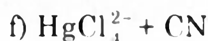

a) $Co(SCN)_4^{2-} + NH_3$

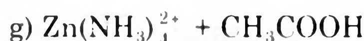

b) $Ni(En)_3^{2+}$ ($\lg\beta_3 = 18,33$) + $C_2O_4^{2-}$


c) $Fe(SCN)_4^{-} + Co^{2+}$


d) $Cd(CH_3COO)_2 + H^+$


e) $BiI_4^{-} + H^+$


f) $HgCl_4^{2-} + CN^-$


g) $Zn(NH_3)_4^{2+} + CH_3COOH$

Trả lời: a) $10^{2.13}$; b) $10^{-11.82}$; c) $10^{-4.91}$; d) $10^{6.37}$; f) $10^{23.37}$; g) $10^{9.03}$.

III.1.26. Glixin (axit amino axetic NH_2CH_2COOH) khi tham gia tạo phức có khả năng chiếm đồng thời 2 phối vị xung quanh ion kim loại. Hãy viết sơ đồ cấu tạo của phức chất của Cu^{2+} với glixin ứng với 1 phối tử và ứng với số phối tử cực đại.

III.1.27. Viết sơ đồ cấu tạo của các dạng phức Co^{2+}–Etylenđiamin; Hg^{2+}–Etylenđiamin và Cd^{2+}–Etylenđiamin. Cho biết số phối tử cực đại đối với các phức trên.

III.1.28. Viết sơ đồ cấu tạo của phức Zn^{2+} với o–phenantrolin ứng với số phối tử cực đại.

III.1.29. Ion Fe^{2+} tạo phức với o–phenantrolin ứng với logarit hằng số bền tổng hợp là $\lg\beta_1 = 5,86$; $\lg\beta_2 = 11,11$; $\lg\beta_3 = 20,14$.

a) Tính các hằng số bền từng nấc k_1, k_2 và k_3.

b) Cho biết số phối trí cực đại của Fe^{2+} trong phức chất của Fe^{2+} với o–phenantrolin.

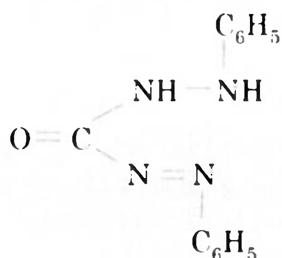
c) Viết sơ đồ cấu tạo của các phức chất trên.

Trả lời: a) $10^{5.86}$; $10^{5.25}$; $10^{9.03}$.

b) $N = 6$.

c) Phức có 3 vòng 5 cạnh.

III.1.30. Phân tử điphenylcacbazon có 2 nguyên tử nitơ (đính với nhóm C_6H_5) có khả năng tạo liên kết phối trí:



a) Hãy cho biết số phối tử cực đại trong phức của Hg^{2+}–điphenylcacbazon.

b) Viết sơ đồ cấu tạo của phức Hg^{2+}–điphenylcacbazon ứng với số phối tử cực đại.

Trả lời: a) n = 2.

III.1.31. Complexon III (muối đinatri của axit etylenđiamintetraaxetic) có khả năng tạo phức với hầu hết các ion kim loại theo tỉ lệ 1 : 1. Khi tham gia liên kết, complexon III có khả năng chiếm đồng thời 6 vị trí phối vị (2 nguyên tử nitơ và 4 nguyên tử O của 4 nhóm cacboxyl tham gia tạo liên kết). Viết sơ đồ cấu tạo của phức Cu^{2+} và complexon III. Cho biết phức tạo thành có mấy vòng kín?

Trả lời: Phức có 5 vòng 5 cạnh.

§III.2. ĐÁNH GIÁ CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Nguyên tắc chung để tính toán cân bằng tạo phức:

- Xét các tương tác hoá học để xác định TPGH (nếu có).
- Mô tả đầy đủ các cân bằng xảy ra.
- Biện luận để giải gần đúng: đánh giá mức độ của các quá trình phụ (tạo phức hiđroxo của các ion kim loại, quá trình proton hoá của phối tử –

thường là bazơ yếu,...), hoặc nếu sự tạo phức xảy ra từng nấc thì có thể so sánh mức độ xảy ra giữa các nấc,... Nếu không thể giải gần đúng, khi đó cần tổ hợp các định luật cơ sở của Hoá học để giải theo phương pháp tổng quát.

a) Trường hợp ion trung tâm rất dư so với phối tử ($C_M >> C_L$ với M là ion trung tâm, L là phối tử): có thể coi phối tử tham gia tạo phức hết với ion trung tâm để tạo thành phức có số phối trí thấp nhất, khi đó có thể tính theo ĐLTDKL (nếu các quá trình phụ không đáng kể).

b) Ngược lại nếu phối tử rất dư so với ion trung tâm ($C_L >> C_M$) và các giá trị hằng số bền tổng hợp chênh lệch nhau nhiều: $\beta_n >> \beta_{n-1} >> ... >> \beta_1$, khi đó có thể chấp nhận phức tạo thành có số phối trí cực đại và tính theo ĐLTDKL (bỏ qua các quá trình phụ).

c) Trường hợp $C_L >> C_M$, nhưng các hằng số bền tổng hợp β không chênh nhau nhiều thì có thể chấp nhận $[L] \approx C_L$ và tính theo định luật BTNĐ ban đầu, vì không có dạng nào chiếm ưu thế.

d) Trường hợp phản ứng tạo phức được thực hiện trong những điều kiện xác định (ví dụ pH = const, nồng độ chất tạo phức phụ cố định, lực ion hằng định, v.v...), khi đó chúng ta chỉ quan tâm đến mức độ xảy ra phản ứng tạo phức chính giữa ion kim loại và phối tử, việc tính cân bằng sẽ được tính theo hằng số bền điều kiện β' (hay là hằng số tạo thành điều kiện).

Xét trường hợp đơn giản:



$M + L \rightleftharpoons ML$ $\quad \beta \quad$ (phức chính)



$M + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$ $\quad {}^*\beta$



$L + H \rightleftharpoons HL$ $\quad K_a^{-1}$



$M + X \rightleftharpoons MX$ $\quad \beta_x \quad$ (phức phụ)

$$\beta' = \frac{[ML]'}{[M]'[L]'} = \beta\frac{\alpha_M . \alpha_L}{\alpha_{ML}}$$

Với [ML]' là tổng nồng độ các dạng phức giữa M và L;

[M]' là tổng nồng độ các dạng tồn tại của M không tạo phức với L (ví dụ ở đây [M]' = [M] + [MOH] + [MX]);

[L]' là tổng nồng độ các dạng tồn tại của L không tạo phức với M (ví dụ $[L]' = [L^-] + [HL]$).

Việc tính thường được tiến hành theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng tạo phức chính với hằng số β'.

e) Nếu trong dung dịch có các cân bằng liên quan đến phản ứng axit – bazơ, có thể tính cân bằng theo ĐKP với MK là TPGH hoặc MK là TPBĐ.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

III.2.1. Viết biểu thức định luật bảo toàn phối tử trong dung dịch $HgCl_2$ $C\ mol/l$, biết rằng Hg^{2+} tạo được phức chất có số phối trí cực đại $N = 4$.

Lời giải:

Các quá trình: $HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$

$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$

$HgCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_3^-$

$HgCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$

Chọn MK là $HgCl_2$. Theo định luật bảo toàn phối tử, ta có:

$$[Cl^-] = [HgCl^+] + 2[Hg^{2+}] - [HgCl_3^-] - 2[HgCl_4^{2-}]$$

III.2.2. Thế nào là hằng số bền điều kiện?

Lời giải: Hằng số bền (hằng số tạo thành) điều kiện là hằng số cân bằng của phản ứng giữa ion kim loại và phối tử chỉ áp dụng ở điều kiện xác định về pH và (hoặc) nồng độ chất tạo phức phụ.

III.2.3.

a) Tính nồng độ các dạng phức amin của Cu^{2+} trong dung dịch, nếu $[Cu^{2+}] = 1{,}00.10^{-4}\ M$; $[NH_3] = 1{,}00.10^{-3}\ M$.

b) Tính nồng độ của Cu^{2+} và NH_3 trước khi xảy ra phản ứng tạo phức (chấp nhận bỏ qua các quá trình tạo phức hiđroxo của Cu^{2+} và quá trình proton hoá của NH_3).

Lời giải:

a) Các cân bằng:



$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 4{,}04 \qquad (1)$$



$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+}$ $\quad\quad\quad\quad$ $\lg\beta_2 = 7,47$ $\quad\quad$ (2)



$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+}$ $\quad\quad\quad\quad$ $\lg\beta_3 = 10,27$ $\quad\quad$ (3)



$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$ $\quad\quad\quad\quad$ $\lg\beta_4 = 11,75$ $\quad\quad$ (4)

Áp dụng ĐLTDKL cho các cân bằng từ (1) đến (4), ta có:

$$[Cu(NH_3)_i^{2+}] = \beta_i.[Cu^{2+}][NH_3]^i$$

Vậy $[Cu(NH_3)^{2+}] = 10^{4,04}.10^{-4}.10^{-3} \approx 1,1.10^{-3}\ M$

$$[Cu(NH_3)_2^{2+}] = 10^{7,47}.10^{-4}.10^{-6} \approx 2,95.10^{-3}\ M$$

$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = 10^{10,27}.10^{-4}.10^{-9} \approx 1,86.10^{-3}\ M$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{11,75}.10^{-4}.10^{-12} \approx 5,62.10^{-5}\ M.$$

b) Áp dụng định luật BTNĐ ban đầu đối với Cu^{2+} và NH_3:

$$C_{Cu^{2+}} = \sum_{i=1}^{4}[Cu(NH_3)_i^{2+}] + [Cu^{2+}] = [Cu^{2+}](1 + \sum_{i=1}^{4}\beta_i[NH_3]^i)$$

$$\text{và } C_{NH_3} = [NH_3] + [Cu^{2+}]\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[NH_3]^i)$$

Ta có: $C_{Cu^{2+}} = 6,07.10^{-3}\ M$; $C_{NH_3} = 1,38.10^{-2}\ M$.

III.2.4. Tính cân bằng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,005 M và NH_3 0,10 M.

Lời giải:

Các quá trình tạo phức:



$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $\quad\quad\quad\quad$ $\beta_1 = 10^{3,32}$ $\quad\quad$ (1)



$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\quad\quad\quad\quad$ $\beta_2 = 10^{7,24}$ $\quad\quad$ (2)

Nhận xét: $\beta_1 << \beta_2$, $C_{NH_3} >> C_{Ag^+}$, có thể coi phức tạo thành chủ yếu là



$Ag(NH_3)_2^+$



Ag^+ +	$2NH_3$ →	$Ag(NH_3)_2^+$	$10^{7,24}$
5.10^{-3}	0,10		
–	0,090	5.10^{-3}	

Đánh giá quá trình proton hoá của NH_3:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad 10^{-4,76}$$

C^0 0,090

C $(0,090 - x)$ x x

$$\frac{x^2}{0,090 - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 1,25.10^{-3}$$

$C_{NH_3} = 0,089 \approx [NH_3]$ (do β_2^{-1} bé)



$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \qquad 10^{-7,24}$$

C 0,005

[ ] $(0,005 - x)$ x 0,089

$$\frac{x(0,089)^2}{(0,005 - x)} = 10^{-7,24} \rightarrow x = 3,63.10^{-8} = [Ag^+]$$

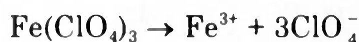
$[AgNH_3^+] = \beta_1[Ag^+][NH_3] = 10^{3,32}.3,63.10^{-8}.0,089 = 6,75.10^{-6} << 0,005$

Vậy phép tính gần đúng có thể chấp nhận.

III.2.5. Tính cân bằng trong dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ 0,010 *M* và NaF 1,0 *M*.

Cho $\lg \beta_i$ = 5,28; 9,30; 12,06; pK_{HF} = 3,17.

Lời giải:



$$Fe(ClO_4)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3ClO_4^-$$

0,010



$$NaF \rightarrow F^- + Na^+$$

1,0

Vì $C_{F^-} = 1,0\ M >> C_{Fe^{3+}} = 0,010\ M$ và $\beta_3 >> \beta_2 >> \beta_1$, do đó trong hệ xảy ra tương tác hoá học tạo thành phức có số phối trí cực đại là chính:



$$Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 \qquad \beta_3 = 10^{12,06} \text{ rất lớn}$$

C^0 0,01 1,0

C – 0,97 0,01

TPGH của hệ: FeF_3 0,010 M; F^- 0,97 M.

Đánh giá các quá trình phụ:

– Vì phức FeF_3 bền nên lượng Fe^{3+} sinh ra không đáng kể → quá trình tạo phức hiđroxo của Fe^{3+} cũng không đáng kể.

– Xét cân bằng proton hoá của F^- (bỏ qua sự tạo phức proton):



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad K_b = 10^{-10,83}$$

C 0,97

[ ] $0,97 - x$ x x

$$\frac{x^2}{0,97 - x} = 10^{-10,83} \rightarrow [OH^-] = [HF] = x = 3,79.10^{-6}\ M << [F^-] = 0,97 - x = 0,97\ M$$

nghĩa là quá trình proton hoá của phối tử F^- cũng không đáng kể.

Vậy trong hệ chỉ có một cân bằng chính:



$$FeF_3 \rightleftharpoons FeF_2^+ + F^- \qquad \beta_2.\beta_3^{-1} = 10^{-2,76}$$

C 0,01   0,97

[ ] $0,01 - y$ y $0,97 + y$

$$\frac{(0,97 + y)y}{0,01 - y} = 10^{-2,76} \rightarrow y = [FeF_2^+] = 1,79.10^{-5} M$$

$$[FeF_3] = 0,01 - y = 9,98.10^{-3}\ M;\ [F^-] = 0,97\ M$$

Từ đó tính được nồng độ của các cấu tử còn lại: $[HF] = 3,79.10^{-6}\ M$;

$$[Fe^{3+}] = \frac{\beta_3^{-1}[FeF_3]}{[F^-]^3} = 9,52.10^{-15}\ M;\ [FeF^{2+}] = \beta_1\,[Fe^{3+}][F^-] = 1,76.10^{-9}\ M.$$

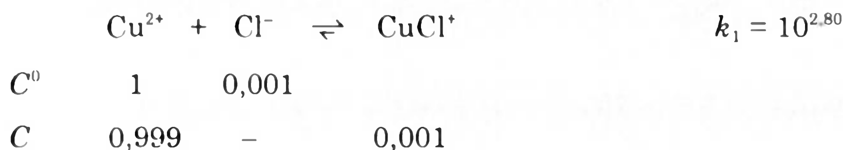
Việc kiểm tra cho thấy: $[FeF^{2+}] << [FeF_2^+] << [FeF_3]$ và $[FeOH^{2+}] = 2,45.10^{-8}\ M$ (nhỏ). Vậy cách giải trên là hợp lí.

III.2.6. Tính cân bằng trong dung dịch gồm $Cu(NO_3)_2$ 1,0 M và NaCl $1,0.10^{-3}$ M.

Cho lg β_i của phức $Cu^{2+} - Cl^-$: 2,80; 4,40; 4,89 và 5,62; lg $^*\beta_{CuOH^+} = -8,0$.

Lời giải:

Do $C_{Cu^{2+}} >> C_{Cl^-}$ và $k_1 = 10^{2,80} > k_2 = 10^{1,6} > k_3 = 10^{0,49} \approx k_4 = 10^{0,93}$ nên trong hệ xảy ra quá trình tạo thành phức $CuCl^+$ là chính:



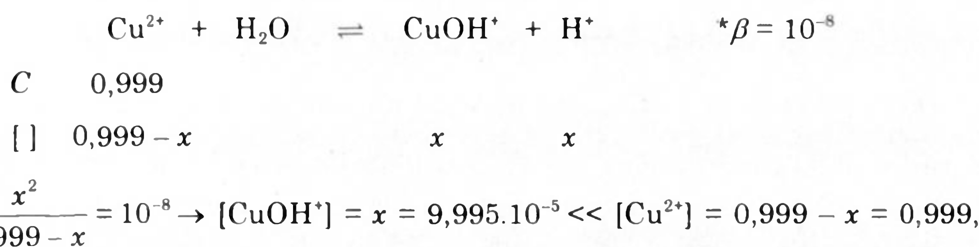
$$Cu^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CuCl^+ \qquad k_1 = 10^{2,80}$$

C^0 1 0,001

C 0,999 – 0,001

TPGH: Cu^{2+} 0,999 M; $CuCl^+$ 0,001 M.

Đánh giá quá trình tạo phức hiđroxo:



$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-8}$$

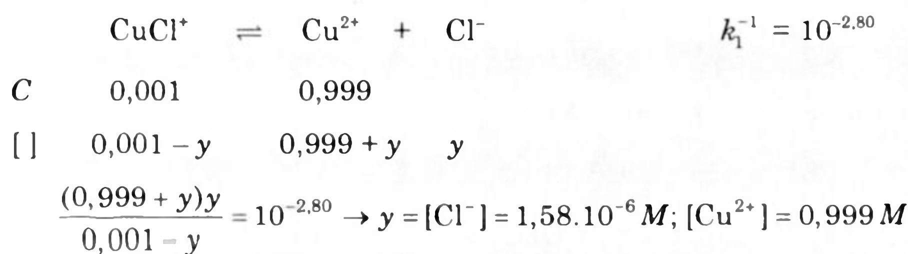
C 0,999

[ ] $0,999 - x$ x x

$$\frac{x^2}{0,999 - x} = 10^{-8} \rightarrow [CuOH^+] = x = 9,995.10^{-5} << [Cu^{2+}] = 0,999 - x = 0,999,$$

nghĩa là quá trình tạo phức hiđroxo của Cu^{2+} là không đáng kể.

Do phức $CuCl^+$ là chính nên trong hệ có cân bằng chủ yếu:



$$CuCl^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cl^- \qquad k_1^{-1} = 10^{-2,80}$$

C 0,001 0,999

[ ] $0,001 - y$ $0,999 + y$ y

$$\frac{(0,999 + y)y}{0,001 - y} = 10^{-2,80} \rightarrow y = [Cl^-] = 1,58.10^{-6} M; [Cu^{2+}] = 0,999 M$$

và $[CuCl^+] = 0,001 - 1,58.10^{-6} = 9,98.10^{-4} M$

Từ giá trị Cu^{2+} và Cl^- tính được, ta có:

$$[CuCl_2] = \beta_2[Cu^{2+}][Cl^-]^2 = 10^{4,40}.0,999(1,58.10^{-6})^2 = 6,26.10^{-8} M << [CuCl^+]$$

$$[CuCl_3^-] = \beta_3[Cu^{2+}][Cl^-]^3 = 10^{4,89}.0,999(1,58.10^{-6})^3 = 3,06.10^{-13} M << [CuCl^+]$$

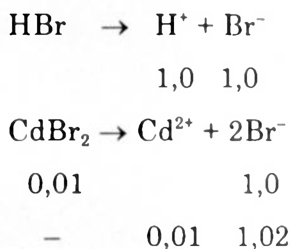
$$[CuCl_4^{2-}] = \beta_4[Cu^{2+}][Cl^-]^4 = 10^{5,62}.0,999(1,58.10^{-6})^4 = 2,60.10^{-18} M << [CuCl^+]$$

Như vậy cách giải trên với sự chấp nhận phức có số phối trí thấp nhất là chính hoàn toàn hợp lí.

★**III.2.7.** Tính cân bằng trong dung dịch $CdBr_2$ 0,010 *M* và HBr 1,0 *M*.

Cho biết đối với phức $Cd^{2+} - Br^-$ có $\lg\beta_i$ = 2,23; 3,00; 2,83; 2,93 và logarit hằng số tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} là $\lg{}^*\beta_1 = -10,2$; $\lg{}^*\beta_{12} = -9,1$.

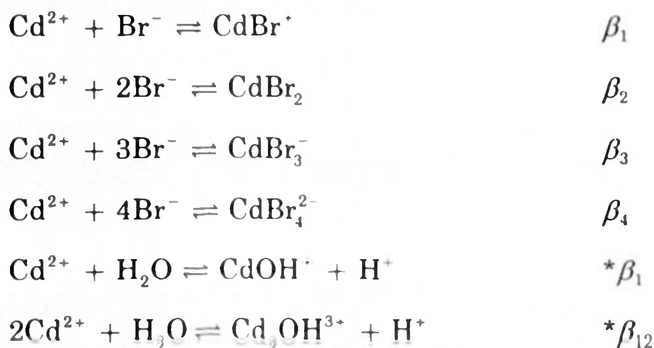
Lời giải:



$$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$$
$$\quad 1,0 \quad 1,0$$
$$CdBr_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2Br^-$$
$$0,01 \qquad\qquad 1,0$$
$$- \qquad 0,01 \quad 1,02$$

Do $C_{Br^-} = 1,02\ M >> C_{Cd^{2+}} = 0,01\ M$, nhưng các giá trị β_i không quá lớn và xấp xỉ nhau cho nên nồng độ các dạng phức là tương đương nhau, nghĩa là khi tính phải kể sự có mặt của tất cả các dạng phức bromo của Cd^{2+}.

Các cân bằng:



$$Cd^{2+} + Br^- \rightleftharpoons CdBr^+ \qquad \beta_1$$
$$Cd^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons CdBr_2 \qquad \beta_2$$
$$Cd^{2+} + 3Br^- \rightleftharpoons CdBr_3^- \qquad \beta_3$$
$$Cd^{2+} + 4Br^- \rightleftharpoons CdBr_4^{2-} \qquad \beta_4$$
$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_1$$
$$2Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cd_2OH^{3+} + H^+ \qquad {}^*\beta_{12}$$

Vì môi trường axit mạnh, do đó có thể bỏ qua các quá trình tạo phức hiđroxo của Cd^{2+}.

Theo định luật BTNĐ ban đầu đối với Cd^{2+} và Br^-, ta có:

$$C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}] + [CdBr^+] + [CdBr_2] + [CdBr_3^-] + [CdBr_4^{2-}] \qquad (1)$$

$$C_{Br^-} = [Br^-] + [CdBr^+] + 2[CdBr_2] + 3[CdBr_3^-] + 4[CdBr_4^{2-}] \qquad (2)$$

Áp dụng ĐLBTKL cho các cân bằng tạo phức bromo và thay các giá trị tính được của các dạng phức vào (1), (2) và tổ hợp ta có:

$$C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}](1 + \beta_1[Br^-] + \beta_2[Br^-]^2 + \beta_3[Br^-]^3 + \beta_4[Br^-]^4)$$

$$C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}]\sum_{i=0}^{4} \beta_i[Br^-]^i \text{ (với } \beta_0 = 1\text{)} \qquad (3)$$

Tương tự: $C_{Br^-} = [Br^-] + [Cd^{2+}]\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[Br^-]^i$ (4)

Từ (3) → $[Cd^{2+}] = \dfrac{C_{Cd^{2+}}}{\sum_{i=0}^{4} \beta_i[Br^-]^i}$ (5)

Từ (4) → $[Br^-] = C_{Br^-} - [Cd^{2+}]\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[Br^-]^i$ (6)

Tính lặp:

Gần đúng bước 1: Chấp nhận $[Br^-]_0 = C_{Br^-} - 2C_{Cd^{2+}} = 1\ M$

Thay giá trị $[Br^-]_0 = 1\ M$ vào (5) để tính $[Cd^{2+}]_1$:

$$[Cd^{2+}]_1 = \frac{10^{-2}}{\sum_{i=0}^{4} \beta_i[Br^-]_0^i} = 3,71.10^{-6}\ M.$$

Thay giá trị $[Cd^{2+}]_1 = 3,71.10^{-6}\ M$ vào (6) để tính lại $[Br^-]_1$:

$$[Br^-]_1 = 1,02 - 3,71.10^{-6}.\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[Br^-]_0^i = 0,992\ M.$$

Gần đúng bước 2: Thay $[Br^-]_1 = 0,992\ M$ vào (5) để tính lại $[Cd^{2+}]_2$

$$[Cd^{2+}]_2 = \frac{10^{-2}}{\sum_{i=0}^{4} \beta_i[Br^-]_1^i} = 3,79.10^{-6}\ M$$

Thay giá trị $[Cd^{2+}]_2 = 3,79.10^{-6}\ M$ vào (6) để tính lại $[Br^-]_2$:

$$[Br^-]_2 = 1,02 - 3,79.10^{-6}.\sum_{i=1}^{4} i\beta_i[Br^-]_1^i \approx 0,992\ M = [Br^-]_1$$

Kết quả lặp. Vậy $[Br^-] = 0,992\ M$; $[Cd^{2+}] = 3,79.10^{-6}\ M$

$[CdBr^+] = 6,39.10^{-4}\ M$; $[CdBr_2] = 3,73.10^{-3}\ M$

$[CdBr_3^-] = 2,50.10^{-3}\ M$; $[CdBr_4^{2-}] = 3,12.10^{-3}\ M$

Với $[H^+] = 1\ M \rightarrow [CdOH^+] = {}^*\beta_1.[Cd^{2+}].[H^+]^{-1} = 2,39.10^{-16} M$

và $[Cd_2OH^{3+}] = {}^*\beta_{12}.[Cd^{2+}]^2.[H^+]^{-1} = 1,14.10^{-20} M$

Kết quả tính toán cho thấy nồng độ các dạng phức bromo là tương đương nhau và lớn hơn hẳn so với nồng độ các dạng phức hiđroxo của Cd^{2+}.

★**III.2.8.** Thiết lập biểu thức và tính hằng số bền điều kiện của phức $Co(CN)_6^{4-}$ ở pH = 10,00 được duy trì bởi hệ đệm $NH_3 + NH_4^+$ có $[NH_3]$ = 1,0 *M*. Coi trong dung dịch chỉ hình thành phức $Co(CN)_6^{4-}$ duy nhất.

Lời giải:

Các cân bằng:


$$Co^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_6^{4-} \qquad \lg\beta = 19,09$$


$$Co^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)^{2+} \qquad \lg\beta_1 = 1,99$$

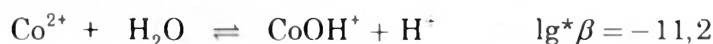

$$Co^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_2^{2+} \qquad \lg\beta_2 = 3,50$$


$$Co^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_3^{2+} \qquad \lg\beta_3 = 4,43$$


$$Co^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_4^{2+} \qquad \lg\beta_4 = 5,07$$


$$Co^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_5^{2+} \qquad \lg\beta_5 = 5,13$$


$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \lg\beta_6 = 4,39$$


$$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+ \qquad \lg{}^*\beta = -11,2$$


$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad \lg K_b = -4,65$$

Từ biểu thức $\beta' = \dfrac{[Co(CN)_6^{4-}]'}{[Co^{2+}]'([CN^-]')^6}$ (1)

trong đó $[Co(CN)_6^{4-}]' = [Co(CN)_6^{4-}]$ (2)

Và với $h = [H^+]$, ta có:

$$[Co^{2+}]' = [Co^{2+}] + [CoOH^+] + \sum_{i=1}^{6}[Co(NH_3)_i^{2+}]$$

$$[Co^{2+}]' = [Co^{2+}]\,(1 + {}^*\beta h^{-1} + \sum_{i=1}^{6}\beta_i[NH_3]^i) \qquad (3)$$

$$[CN^-]' = [CN^-] + [HCN] = [CN^-].(1 + K_a^{-1}.h) \qquad (4)$$

Thay (2), (3), (4) vào (1), ta được:

$$\beta' = \frac{[Co(CN)_6^{4-}]}{[Co^{2+}](1 + {}^*\beta h^{-1} + \sum_{i=1}^{6}\beta_i[NH_3]^i)[CN^-]^6(1 + K_a^{-1}.h)^6} \quad (5)$$

$$\beta' = \beta.\alpha_{Co^{2+}}.\alpha_{CN^-}^6 \quad (6)$$

trong đó:

$$\alpha_{Co^{2+}} = \left(1 + {}^*\beta h^{-1} + \sum_{i=1}^{6}\beta_i[NH_3]^i\right)^{-1} \quad (7)$$

$$\alpha_{CN^-} = \frac{1}{1 + K_a^{-1}h} = \frac{K_a}{K_a + h} \quad (8)$$

Thay $h = 10^{-10}$, $[NH_3] = 1,0$ và các giá trị hằng số cân bằng vào (6) và (7) ta được:

$$\alpha_{Co^{2+}} = (1 + 10^{-11,2+10} + \sum_{i=1}^{6}\beta_i)^{-1} = 10^{-5,49}$$

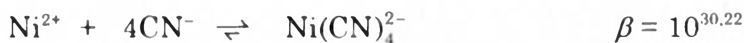
$$\alpha_{CN^-} = \frac{10^{-9,35}}{10^{-9,35} + 10^{-10}} = 0,817$$

Từ (6), ta được: $\beta' = 10^{19,09}.10^{-5,49}.(0,817)^6 = 10^{13,07}$.

III.2.9. Tính cân bằng trong dung dịch $Ni(ClO_4)_2$ 0,010 *M* và KCN 1 *M* (coi trong dung dịch chỉ tạo thành phức $Ni(CN)_4^{2-}$.

Lời giải:

Phản ứng tạo phức:

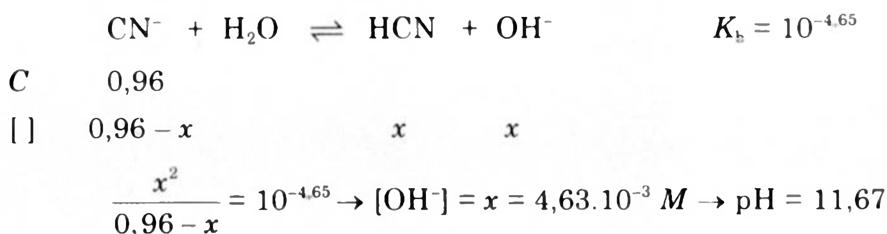


$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta = 10^{30,22}$$

C^0	0,010	1	
C	–	0,96	0,010

TPGH: $Ni(CN)_4^{2-}$ 0,010 *M*; CN^- 0,96 *M*

Do phức $Ni(CN)_4^{2-}$ bền, nên lượng dư CN^- sẽ quyết định pH của dung dịch:



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,65}$$

C 0,96

[ ] $0,96 - x$ x x

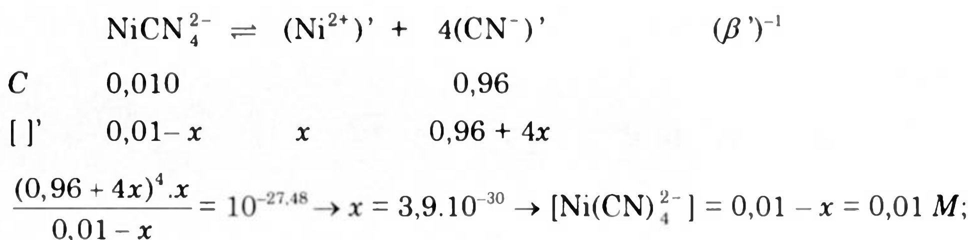
$$\frac{x^2}{0,96 - x} = 10^{-4,65} \rightarrow [OH^-] = x = 4,63.10^{-3}\ M \rightarrow pH = 11,67$$

Tính cân bằng theo hằng số bền điều kiện: $\beta' = \beta.\alpha_{Ni^{2+}}.\alpha^4_{CN^-}$

Trong đó: $\alpha_{Ni^{2+}} = (1 + {}^*\beta\, h^{-1})^{-1} = 10^{-2,73}$ và $\alpha_{CN^-} = \dfrac{K_a}{K_a + h} = 0,995$

Vậy $\beta' = 10^{30,22}.10^{-2,73}.(0,995)^4 = 10^{27,48}$

Xét quá trình:



$$NiCN_4^{2-} \rightleftharpoons (Ni^{2+})' + 4(CN^-)' \qquad (\beta')^{-1}$$

C 0,010   0,96

[ ]' $0,01 - x$ x $0,96 + 4x$

$$\frac{(0,96 + 4x)^4.x}{0,01 - x} = 10^{-27,48} \rightarrow x = 3,9.10^{-30} \rightarrow [Ni(CN)_4^{2-}] = 0,01 - x = 0,01\ M;$$

$[Ni^{2+}]' = x = 3,9.10^{-30} \rightarrow [Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]'.\alpha_{Ni^{2+}} = 3,9.10^{-30}.10^{-2,73} = 7,26.10^{-33}\ M;$

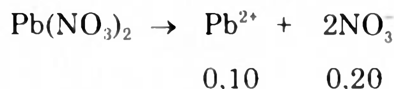
$$[NiOH^+] = {}^*\beta\,[Ni^{2+}]h^{-1} = 10^{-8,94}.7,26.10^{-33}.10^{11,67} = 3,9.10^{-30}\ M$$

$$[CN^-] = [CN^-]'.\alpha_{CN^-} = (0,96 + 4x).0,995 = 0,955\ M$$

$$[HCN] = K_a^{-1}.[CN^-]h = 10^{9,35}.0,955.10^{-11,67} = 4,57.10^{-3}\ M.$$

★**III.2.10.** Tính thành phần cân bằng trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M (chấp nhận bỏ qua các phức hiđroxo đơn, đa nhân bậc cao của Pb^{2+}).

Lời giải:



$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$$
$$\qquad\qquad 0,10 \qquad 0,20$$



$$Pb^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons PbNO_3^+ \qquad \beta = 10^{1,189} \qquad (1)$$



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-6,477} \qquad (2)$$



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (3)$$

So sánh (2) và (3) ta thấy ${}^{*}\beta.C_{Pb^{2+}} >> K_w$, do đó có thể bỏ qua sự phân li của nước.

Trong dung dịch có quá trình tạo phức hiđroxo của Pb^{2+}, liên quan đến phản ứng axit – bazơ, do đó có thể đánh giá thành phần cân bằng của hệ theo ĐKP với MK là Pb^{2+}:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [PbOH^+] \approx [PbOH^+] = {}^{*}\beta\,[Pb^{2+}]h^{-1}$$

$$\rightarrow h = \sqrt{{}^{*}\beta[Pb^{2+}]} \qquad (4)$$

trong đó $[Pb^{2+}]$ được tính từ định luật BTNĐ ban đầu:

$$C_{Pb^{2+}} = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [PbNO_3^+] = [Pb^{2+}](1 + {}^{*}\beta h^{-1} + \beta\,[NO_3^-])$$

$$\rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{C_{Pb^{2+}}}{1 + {}^{*}\beta h^{-1} + \beta[NO_3^-]} \qquad (5)$$

Tương tự: $C_{NO_3^-} = [NO_3^-] + [PbNO_3^+] = [NO_3^-]\,(1+ \beta[Pb^{2+}])$

$$\rightarrow [NO_3^-] = C_{NO_3^-}\,(1 + \beta\,[Pb^{2+}])^{-1} \qquad (6)$$

Việc tính lặp theo ĐKP được thực hiện như sau:

Gần đúng bước 1: Chấp nhận $[Pb^{2+}]_0 = C_{Pb^{2+}} = 0{,}1\ M$, thay vào (4) để tính h_1 và thay vào (6) để tính $[NO_3^-]_1$:

$$h_1 = \sqrt{10^{-6,477}.0{,}1} = 1{,}83.10^{-4} = 10^{-3,74}\,M$$

$$[NO_3^-]_1 = 0{,}2.(1+10^{1,189}.0{,}1)^{-1} = 7{,}86.10^{-2} = 10^{-1,105}$$

Thay giá trị h_1 và $[NO_3^-]_1$ vừa tính được vào (5) để tính lại $[Pb^{2+}]_1$

$$[Pb^{2+}]_1 = 0{,}1.(1 + 10^{-6,477+3,74} + 10^{1,189-1,105})^{-1} = 4{,}5.10^{-2}\,M$$

Gần đúng bước 2: Thay giá trị $[Pb^{2+}]_1$ vào (4) và (6) để tính lại h_2 và $[NO_3^-]_2$

$$h_2 = \sqrt{10^{-6,4477}.4{,}5.10^{-2}} = 1{,}22.10^{-4} = 10^{-3,91}$$

$$[NO_3^-]_2 = \frac{0{,}2}{1 + 10^{1,189}.4{,}5.10^{-2}} = 1{,}18.10^{-1}$$

$$[Pb^{2+}]_2 = \frac{01}{(1 + 10^{-6,477+3,91} + 10^{1,189}.0,118)} = 3,54.10^{-2}$$

Gần đúng bước 3: $h_3 = \sqrt{10^{-6,477}.3,54.10^{-2}} \approx 1,09.10^{-4} = 10^{-3,96}$

$$[NO_3^-]_3 = 0,2.(1+10^{1,189}.3,54.10^{-2})^{-1} = 1,3.10^{-1}$$

$$[Pb^{2+}]_3 = 0,1.(1 + 10^{-6,477}.10^{3,96} + 10^{1,189}.0,13)^{-1} = 3,32.10^{-2}$$

Gần đúng bước 4: $h_4 = \sqrt{10^{-6,477}.2,54.10^{-2}} \approx 1,05.10^{-4} = 10^{-3,98} \approx h_3$. Kết quả lặp. Vậy pH = 3,98; $[NO_3^-] = 0,2.(1 + 10^{1,189}.3,32.10^{-3})^{-1} = 0,13\ M$

$$[Pb^{2+}] = 0,1.(1 + 10^{-6,477+3,98} + 10^{1,189}.0,13)^{-1} = 0,033\ M$$

$$[PbOH^+] = 1,05.10^{-4} M;\ [PbNO_3^+] = 6,63.10^{-2} M.$$

III.2.11. Tính nồng độ ion H^+ đủ để làm giảm nồng độ $Ag(NH_3)_2^+$ 0,10 M xuống còn $1,0.10^{-8} M$.

Lời giải:

Do $[Ag(NH_3)_2^+] = 1,0.10^{-8} M << 0,10\ M \rightarrow$ phức bị phân huỷ hoàn toàn. Hơn nữa môi trường axit, nên có thể bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo của Ag^+.

Phản ứng phân huỷ phức:

$$Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_4^+ \qquad K = 10^{-7,24}.(10^{9,24})^2 = 10^{11,24}$$

C^0	0,1	C		
C'	–	$C - 0,2$	0,1	0,2

Vì môi trường axit và $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$ nhỏ nên sự phân li của NH_4^+ có thể bỏ qua. Xét cân bằng:



$$Ag^+ + 2NH_4^+ \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + 2H^+ \qquad K^{-1} = 10^{-11,24}$$

C	0,1	0,2		$C-0,2$
[ ]	$0,1-10^{-8}$	$0,2 - 2.10^{-8}$	10^{-8}	$C-0,2 + 2.10^{-8}$

$$\frac{(C-0,2)^2.10^{-8}}{0,1.(0,2)^2} = 10^{-11,24} \rightarrow C = 0,2015\ M.$$

★ **III. 2.12.** Trộn 10,00 *ml* dung dịch $FeSCN^{2+}$ $2,0.10^{-3}$ *M* với 10,00 *ml* dung dịch NaF 0,952 *M*. Tính cân bằng trong dung dịch.

Cho biết: $\lg\beta_{i(Fe^{3+}-F^-)} = 5,28;\ 9,30;\ 12,06;$

$\lg\beta_{i(Fe^{3+}-SCN^-)} = 3,03;\ 4,97;\ 6,37;\ 6,14;\ 7,19.$

Lời giải:

$$C_{FeSCN^{2+}} = 1,0.10^{-3}M;\ C_{F^-} = 0,476\,M$$

Phản ứng: $FeSCN^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3 + SCN^-$ $\qquad K = 10^{-3,03+12,06} = 10^{9,03}$

C^0	0,001	0,476		
C	–	0,473	0,001	0,001

TPGH: FeF_3 0,0010 *M*; F^- 0,473 *M*; SCN^- 0,0010 *M*

Vì phức FeF_3 rất bền nên lượng Fe^{3+} sinh ra là không đáng kể, mặt khác C_{SCN^-} tạo thành nhỏ, do đó có thể chấp nhận bỏ qua các phức thioxiano bậc cao của Fe^{3+} và bỏ qua sự tạo phức hiđroxo đa nhân của Fe^{3+}.

Các cân bằng:



$$FeF_3 \rightleftharpoons FeF_2^+ + F^- \qquad K_1 = 10^{-2,76} \qquad (1)$$



$$FeF_3 \rightleftharpoons FeF^{2+} + 2F^- \qquad K_2 = 10^{-6,78} \qquad (2)$$



$$FeF_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3F^- \qquad K_3 = 10^{-12,06} \qquad (3)$$



$$FeF_3 + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} + 3F^- \qquad K_4 = 10^{-9,03} \qquad (4)$$



$$FeF_3 + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + HF + 2F^- \qquad K_5 = 10^{-11,06} \qquad (5)$$



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad K_b = 10^{-10,83} \qquad (6)$$

Do F^- còn dư với nồng độ lớn, nên F^- sẽ quyết định pH của hệ:



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad K_b = 10^{-10,83}$$

C	0,473		
[ ]	$0,473-x$	x	x

$$\frac{x^2}{0,473-x} = 10^{-10,83} \rightarrow x = 10^{-5,58} \rightarrow [HF] = [OH^-] = 10^{-5,58} = 2,63.10^{-6}\,M$$

Như vậy quá trình proton hoá của F^- là không đáng kể và pH = 8,42.

So sánh các quá trình (1), (2), (3), (4) và (5) ta thấy:

$K_1 >> K_2 >> K_4 > K_5 > K_3$, nghĩa là có thể coi cân bằng (1) là chủ yếu:



$$FeF_3 \rightleftharpoons FeF_2^+ + F^- \qquad K_1 = 10^{-2,76}$$

C	0,001		0,473
[ ]	$0,001 - x$	x	$0,473 + x$

$$\frac{(0,473 + x)x}{0,001 - x} = 10^{-2,76} \rightarrow x = 3,67.10^{-6}$$

Vậy $[FeF_2^+] = x = 3,67.10^{-6} M$; $[F^-] = 0,473\ M$;

$[FeF_3] = 0,001 - 3,67.10^{-6} = 9,96.10^{-4} M$.

Từ các phương trình (2), (3), (4), (5) ta tính được nồng độ của các cấu tử còn lại:

$$[FeF^{2+}] = \frac{10^{-6,78}.9,96.10^{-4}}{(o,473)^2} = 7,39.10^{-10} M$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{10^{-12,06}.9,96.10^{-4}}{(0,473)^3} = 8,2.10^{-15} M$$

$$[FeSCN^{2+}] = \frac{10^{-9,03}.9,96.10^{-4}.10^{-3}}{(0,473)^3} = 8,78.10^{-15} M$$

$$[FeOH^{2+}] = \frac{10^{-11,06}.9,96.10^{-4}}{10^{-5,58}.(0,473)^2} = 1,47.10^{-8} M$$

Kết quả tính cho thấy $[FeF_3]$ chiếm $\dfrac{9,96.10^{-4}.100}{10^{-3}} = 99,6\%$. Vậy cách giải trên hoàn toàn thoả mãn.

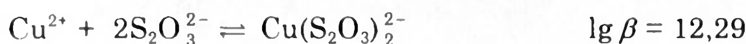
Có thể tính cân bằng trong hệ trên bằng phương pháp tính lặp gần đúng liên tục theo định luật BTNĐ ban đầu hoặc theo ĐKP. Kết quả hoàn toàn phù hợp.

★**III. 2.13.** Tính thể tích $Na_2S_2O_3$ 0,10 M phải cho vào 100 ml dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ 0,010 M sao cho nồng độ ion Cu^{2+} không tạo phức thiosunfato trong dung dịch bằng $1,0.10^{-7} M$.

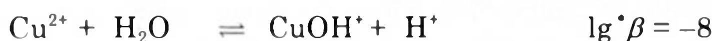
Cho: $\lg {}^*\beta_{CuOH^+} = -8$; $\lg \beta_{Cu(S_2O_3)_2^{2-}} = 12{,}29$; $pK_{a(H_2S_2O_3)} = 0{,}52$; 1,6 và giả thiết không có sự oxi hóa $S_2O_3^{2-}$ bởi Cu^{2+}.

Lời giải:

Các quá trình:



$$Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cu(S_2O_3)_2^{2-} \qquad \lg\beta = 12{,}29$$



$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \qquad \lg{}^*\beta = -8$$



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad \lg K_w = -14$$



$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^- \qquad \lg K_{a2}^{-1} = 1{,}6$$



$$HS_2O_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S_2O_3 \qquad \lg K_{a1}^{-1} = 0{,}52$$

Vì $[Cu^{2+}]' = [Cu^{2+}] + [CuOH^+] = 1{,}0.10^{-7}\,M$ (nhỏ) nên có thể coi lượng $S_2O_3^{2-}$ cho dư để Cu^{2+} tham gia tạo phức hết:



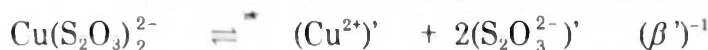
$$Cu^{2+} \quad + \quad 2S_2O_3^{2-} \quad \rightleftharpoons \quad Cu(S_2O_3)_2^{2-} \qquad \lg\beta = 12{,}29$$

$C^0 \quad \dfrac{0{,}01.100}{100+V} \qquad \dfrac{0{,}1.V}{100+V}$

$C \quad - \qquad \dfrac{0{,}1.V-2}{100+V} \qquad \dfrac{0{,}01.100}{100+V}$

Điều kiện: $0{,}1.V > 2 \rightarrow V > 20\ ml$ (1)

Cân bằng:



$$Cu(S_2O_3)_2^{2-} \rightleftharpoons (Cu^{2+})' + 2(S_2O_3^{2-})' \qquad (\beta')^{-1}$$

$C \quad \dfrac{1}{100+V}$

$[\ ] \quad \left(\dfrac{1}{100+V} - 10^{-7}\right) \qquad 10^{-7} \qquad \left(\dfrac{0{,}1V-2}{100+V} + 2.10^{-7}\right)$

Ta có: $\left(\dfrac{0{,}1V-2}{100+V} + 2.10^{-7}\right)^2.10^{-7} = (\beta')^{-1}\left(\dfrac{1}{100+V} - 10^{-7}\right)$ (2)

Để tính được V trong (1), ta cần tính $\beta' = \beta.\alpha_{Cu^{2+}}.\alpha^2_{S_2O_3^{2-}}$ (3)

với $\alpha_{Cu^{2+}} = (1 + {}^{*}\beta\, h^{-1})^{-1}$ (4)

và $\alpha_{S_2O_3^{2-}} = \dfrac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$ (5)

Trong đó $h = [H^+] = \sqrt{\dfrac{K_w + {}^{*}\beta[Cu^{2+}]}{1 + K_{a2}^{-1}[S_2O_3^{2-}] + 2K_{a1}^{-1}K_{a2}^{-1}[S_2O_3^{2-}]h}}$ (6)

Vì lượng dư $S_2O_3^{2-}$ nhỏ và vì quá trình proton hóa của $S_2O_3^{2-}$ không đáng kể (do $K_{ai(H_2S_2O_3)}$ lớn) nên có thể coi $h \approx \sqrt{K_w + {}^{*}\beta[Cu^{2+}]}$ (7)

Gần đúng bước 1: Chấp nhận $[Cu^{2+}]_0 \approx [Cu^{2+}]' = 1,0.10^{-7}$, thay vào (7), tính được:

$$h_1 = \sqrt{10^{-14} + 10^{-8}.10^{-7}} = 1,04.10^{-7} = 10^{-6,98}$$

Thay giá trị $h_1 = 10^{-6,98}$ vào (4) để tính $\alpha_{Cu^{2+}} = (1 + 10^{-8}.10^{6,98})^{-1} = 0,913$, từ đó tính lại $[Cu^{2+}]_1 = [Cu^{2+}]'.\alpha_{Cu^{2+}} = 9,13.10^{-8}$

Gần đúng bước 2: Thay $[Cu^{2+}]_1 = 9,13.10^{-8}$ vào (7) để tính lại h_2:

$$h_2 = \sqrt{10^{-14} + 10^{-8}.9,13.10^{-8}} = 1,04.10^{-7} = h_1.$$ Kết quả lặp.

Vậy $h = 10^{-6,98}$.

Thay $h = 10^{-6,98}$ vào (4) và (5) để tính $\alpha_{Cu^{2+}} = 0,913$ và $\alpha_{S_2O_3^{2-}} \approx 1$, từ đó thay vào (3) tính được $\beta' = 10^{12,25}$.

Thay $\beta' = 10^{12,25}$ vào (2), với giả thiết: $1,0.10^{-7} << (100 + V)^{-1}$ và $2.10^{-7} << \dfrac{0,1V - 2}{100 + V}$ ta được $V_1 = 20,24$ và $V_2 = 19,76$ (loại vì không thỏa mãn điều kiện (1)). Vậy $V = 20,24$ *ml*.

Kiểm tra: $C_{S_2O_3^{2-}} = \dfrac{0,1V - 2}{100 + V} = 1,996.10^{-4}$ *M* (rất nhỏ); $\alpha_{S_2O_3^{2-}} \approx 1$ → quá trình proton hóa của $S_2O_3^{2-}$ không đáng kể.

Các giả thiết đều thoả mãn. Vậy cách giải trên là chấp nhận được.

III.2.14. Tính hằng số bền điều kiện của phức chất CaY^{2-} (Y^{4-} là anion của EDTA) ở pH = 12,00.

Lời giải:



$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CaY^{2-} \qquad \lg\beta = 10{,}70 \qquad (1)$$

$$\beta' = \frac{[CaY^{2-}]'}{[Ca^{2+}]'[Y^{4-}]'} = \beta.\alpha_{Ca^{2+}}.\alpha_{Y^{4-}} \qquad (2)$$

Ở đây: $[CaY^{2-}]' = [CaY^{2-}]$; (3)

$$[Ca^{2+}]' = [Ca^{2+}] + [CaOH^{+}] = [Ca^{2+}](1 + {}^{*}\beta\, h^{-1}) = [Ca^{2+}].\alpha^{-1}_{Ca^{2+}} \qquad (4)$$

với: $\alpha^{-1}_{Ca^{2+}} = (1 + {}^{*}\beta\, h^{-1})^{-1} = (1 + 10^{-12,60}.10^{12})^{-1} = 0{,}80$ (5)

$$[Y^{4-}]' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = [Y^{4-}]\alpha^{-1}_{Y^{4-}} \qquad (6)$$

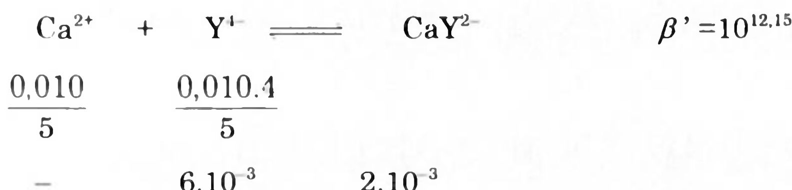
với $\alpha_{Y^{4-}} \approx \dfrac{K_{a4}}{K_{a4} + h} = 0{,}982$ (vì pH = 12,00 > pK_{a4} = 10,26) (7)

Thay (3), (4), (5), (6), (7) vào (2), tính được:

$$\beta' = 10^{10,70}.0{,}80.0{,}982 = 10^{10,59}$$

III.2.15. Trộn 1,00 *ml* $CaCl_2$ 0,010 *M* với 4,00 *ml* Na_2H_2Y 0,010 *M*. Tính nồng độ Ca^{2+} có trong dung dịch ở pH = 12,00.

Lời giải:



	Ca^{2+}	+ Y^{4-}	⇌ CaY^{2-}	$\beta' = 10^{12,15}$
	$\frac{0{,}010}{5}$	$\frac{0{,}010.4}{5}$		
	–	6.10^{-3}	2.10^{-3}	

Từ kết quả bài **III.2.14**, ta có:

	CaY^{2-}	⇌ $(Ca^{2+})'$	+ $(Y^{4-})'$	$(\beta')^{-1} = 10^{-12,15}$
C	2.10^{-3}		6.10^{-3}	
C'	$(2.10^{-3} - x)$	x	$(6.10^{-3} + x)$	

$$\frac{x(6.10^{-3}+x)}{(2.10^{-3}-x)} = 10^{-12,15} \rightarrow x = [Ca^{2+}]' = 2,36.10^{-13}$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]'\alpha_{Ca^{2+}} = 2,36.10^{-13}.0,80 = 1,89.10^{-13}M.$$

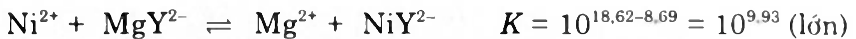
III.2.16. Trộn 10,00 *ml* MgY^{2-} 0,021 *M* với 20,00 *ml* $NiSO_4$ 0,0105 *M* ở pH = 9,00. Tính $[Ni^{2+}]$.

Lời giải:

$$C_{MgY^{2-}} = \frac{0,021.10}{30} = 0,007M$$

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{0,0105.20}{30} = 0,007M$$

Phản ứng:



$$Ni^{2+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons Mg^{2+} + NiY^{2-} \qquad K = 10^{18,62-8,69} = 10^{9,93} \text{ (lớn)}$$

C^0	0,007	0,007		
C	–	–	0,007	0,007

TPGH: Mg^{2+} 0,007 *M*; NiY^{2-} 0,007 *M*

Ở pH = 9,00 có thể bỏ qua sự phân li của nước và quá trình tạo phức hiđroxo của Mg^{2+} (do $^*\beta << h$), như vậy trong hệ chỉ có một cân bằng duy nhất:

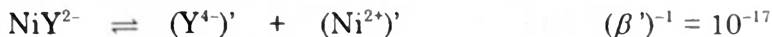


$$NiY^{2-} \rightleftharpoons (Y^{4-})' + (Ni^{2+})' \qquad (\beta')^{-1}$$

Trong đó $\beta' = \beta.\alpha_{Ni^{2+}}.\alpha_{Y^{4-}} = \beta(1 + {}^*\beta h^{-1})^{-1}.K_{a4}.(h+K_{a4})^{-1}$

$$\beta' = 10^{18,62}(1 + 10^{-8,94+9})^{-1}.10^{-10,26}(10^{-9} + 10^{-10,26})^{-1} = 10^{17}$$

Xét cân bằng:



$$NiY^{2-} \rightleftharpoons (Y^{4-})' + (Ni^{2+})' \qquad (\beta')^{-1} = 10^{-17}$$

C	0,007		
[ ]'	0,007 – x	x	x

$\rightarrow [Ni^{2+}]' = x = 2,65.10^{-10} \rightarrow [Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]'.\alpha_{Ni^{2+}} = 2,65.10^{-10}.0,466 = 1,23.10^{-10}M$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

III.2.17. Viết biểu thức biểu diễn hằng số cân bằng nhiệt động và hằng số cân bằng nồng độ đối với quá trình tạo phức: M + L $\rightleftharpoons$ ML.

III.2.18. Thế nào là hằng số cân bằng điều kiện? Viết biểu thức tính hằng số cân bằng điều kiện đối với quá trình tạo phức: M + L $\rightleftharpoons$ ML, có kể đến sự tạo phức hiđroxo MOH và sự proton hóa L.

III.2.19. Viết biểu thức định luật bảo toàn phối tử đối với quá trình tạo phức giữa Ag^+ và NH_3.

Trả lời: $[NH_3] = C_{NH_3} - [AgNH_3^+] - 2[Ag(NH_3)_2^+]$ (với MK là Ag^+ và NH_3).

III.2.20. Viết biểu thức định luật bảo toàn phối tử và BTNĐ ion kim loại đối với phản ứng tạo phức giữa Cd^{2+} và Cl^- khi có mặt của NH_3 biết số phối trí cực đại của Cd^{2+} là N = 4 (không kể đến các quá trình tạo phức hiđroxo của Cd^{2+}).

Trả lời: $[Cl^-] = C_{Cl^-} - \sum_{i=1}^{4} i[CdCl_i^{(2-i)+}] = C_{Cl^-} - \sum_{i=1}^{4} i\beta_i [Cl^-]^i$ (với MK là Cd^{2+} và Cl^-).

$$C_{Cd^{2+}} = [Cd^{2+}] + \sum_{i=1}^{4} [CdCl_i^{(2-i)+}] + \sum_{j=1}^{4} [Cd(NH_3)_j^{2+}]$$

III.2.21.

a) Tính nồng độ cân bằng của các dạng phức oxalato của ion Zn^{2+} trong dung dịch, biết $[Zn^{2+}] = 1{,}00.10^{-9}$ *M* và $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}60$ *M*.

b) Tính nồng độ ban đầu của Zn^{2+} và $C_2O_4^{2-}$ trước khi tạo phức (khi tính không kể các quá trình phụ khác).

Trả lời: a) $[ZnC_2O_4] = 4{,}45.10^{-5}$ *M*; $[Zn(C_2O_4)_2^{2-}] = 1{,}61.10^{-2}$ *M*

b) $C_{Zn^{2+}} = 1{,}61.10^{-2}$ *M*; $C_{C_2O_4^{2-}} = 0{,}632$ *M*.

III.2.22. Tính nồng độ cân bằng của các phức amin của Cd^{2+}, biết $[Cd^{2+}] = 1,0.10^{-5}$ *M* và $[NH_3] = 0,10$ *M*, từ đó xác định nồng độ ban đầu của Cd^{2+} và NH_3.

Trả lời: $[Cd(NH_3)^{2+}] = 3,55.10^{-4}$ *M*; $[Cd(NH_3)_2^{2+}] = 3,63.10^{-3}$ *M*

$[Cd(NH_3)_3^{2+}] = 7,94.10^{-3}$ *M*; $[Cd(NH_3)_4^{2+}] = 5,50.10^{-3}$ *M*

$C_{Cd^{2+}} = 0,0174$ *M*; $C_{NH_3} = 0,153$ *M*.

III.2.23. Trộn 30,00 *ml* $Cu(NO_3)_2$ 0,030 *M* với 60,00 *ml* NH_3 1,5 *M*. Tính pH của dung dịch và $[Cu^{2+}]$. Bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo của Cu^{2+}.

Hướng dẫn: Xác định TPGH của hệ là phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$, từ đó tính theo sự phân li của phức hoặc theo định luật bảo toàn nồng độ đầu.

Trả lời: pH = 11,61; $[Cu^{2+}] = 2,1.10^{-14}$ *M*.

III.2.24. Tính cân bằng trong dung dịch gồm $Ag(NH_3)_2NO_3$ 0,010 *M*; NH_3 1 *M* và NH_4NO_3 1 *M*.

Trả lời: $[Ag^+] = 5,75.10^{-10}$ *M*; $[AgOH] = 1,99.10^{-12}$ *M*;

$[AgNH_3^+] = 1,2.10^{-6}$ *M*; $[Ag(NH_3)_2^+] = 0,01$ *M*.

III.2.25. Tính pH và nồng độ cân bằng trong hệ $Co(NO_3)_2$ 0,010 *M* và KCN 1,0 *M* (Coi trong dung dịch chỉ hình thành một phức $Co(CN)_6^{4-}$).

Hướng dẫn: Xác định TPGH và tính theo β'.

Trả lời: pH = 11,66; $[Co^{2+}] = 1,21.10^{-21}$ *M*; $[CN^-] = 0,935$ *M*;

$[HCN] = 5,0.10^{-3}$ *M*; $[CoOH^+] = 3,49.10^{-21}$ *M*; $[Co(CN)_6^{4-}] = 0,01$ *M*.

III.2.26. Tính $[Fe^{3+}]$ và $[SCN^-]$ trong dung dịch gồm $FeCl_3$ 1,0 *M* và KSCN 0,010 *M*, ở pH = 0 (Bỏ qua quá trình proton hoá của SCN^-).

Hướng dẫn: Vì $C_{Fe^{3+}} \gg C_{SCN^-}$ nên có thể coi phản ứng chủ yếu tạo thành phức có số phối trí thấp nhất.

Trả lời: $[Fe^{3+}] = 0,99$ *M*; $[SCN^-] = 9,43.10^{-6}$ *M*.

III.2.27. Tính cân bằng trong hệ gồm Cd^{2+} 0,0010 *M* và KI 1,0 *M* ở pH = 0.

Hướng dẫn: Do $C_{I^-} \gg C_{Cd^{2+}}$, nhưng $\beta_4 \approx \beta_3 > \beta_2$ và $\beta_4 >> \beta_1 \rightarrow$ tính lặp theo định luật BTNĐ ban đầu với sự có mặt chủ yếu của các phức bậc 2, bậc 3, bậc 4.

Trả lời: $[Cd^{2+}] = 7{,}43.10^{-10}$ *M*; $[I^-] = 0{,}996$ *M*; $[CdI^+] = 1{,}41.10^{-7}$ *M*;

$[CdI_2] = 6{,}13.10^{-6}$ *M*; $[CdI_3^-] = 7{,}34.10^{-5}$ *M*; $[CdI_4^{2-}] = 9{,}2.10^{-4}$ *M*.

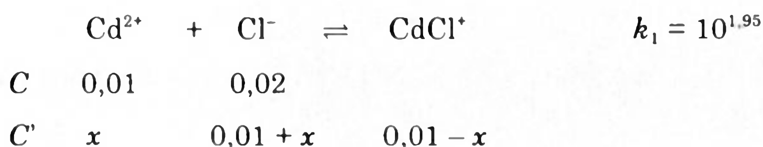
III.2.28. Tính nồng độ cân bằng trong hệ gồm $Cu(NO_3)_2$ 0,010 *M*; HNO_3 0,010 *M* và KSCN 0,94 *M*.

Trả lời: $[Cu^{2+}] = 4{,}38.10^{-9}$ *M*; $[SCN^-] = 0{,}90$ *M*;

$[Cu(SCN)_3^-] = 4{,}95.10^{-4}$ *M*; $[Cu(SCN)_4^{2-}] = 9{,}52.10^{-3}$ *M*.

★**III. 2.29.** Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch $CdCl_2$ 0,010 *M*.

Hướng dẫn: Vì $C_{Cl^-} \approx C_{Cd^{2+}}$ và $k_1 > k_2 > k_3 \approx k_4$ do đó có thể dự đoán phức bậc 1 và phức bậc 2 chiếm ưu thế hơn các phức bậc cao, nhưng không nhiều. Có thể xác định gần đúng nồng độ của Cd^{2+} và nồng độ Cl^- như sau:



	Cd^{2+}	+ Cl^-	$\rightleftharpoons$ $CdCl^+$	$k_1 = 10^{1,95}$
C	0,01	0,02		
C'	*x*	0,01 + *x*	0,01 − *x*	

$\rightarrow x = 4{,}38.10^{-3}$. Chọn $[Cd^{2+}]_0 = x = 4{,}38.10^{-3}$ và $[Cl^-]_0 = 0{,}01 + x = 1{,}44.10^{-2}$

Từ đó có thể tính lặp theo định luật BTNĐ ban đầu hoặc theo ĐKP (đánh giá để thấy quá trình tạo phức hiđroxo là không đáng kể).

Trả lời: $[Cd^{2+}] = 4{,}32.10^{-3}$ *M*; $[Cl^-] = 1{,}44.10^{-2}$ *M*

$[CdCl^+] = 5{,}41.10^{-3}$ *M*; $[CdCl_2] = 2{,}64.10^{-4}$ *M*

$[CdCl_3^-] = 2{,}62.10^{-3}$ *M*; $[CdCl_4^{2-}] = 7{,}36.10^{-9}$ *M*.

III.2.30.

a) Tính hằng số bền điều kiện của phức CaY^{2-} ở pH = 10,00.

b) Tính % Ca^{2+} chưa tham gia tạo phức với EDTA (Na_2H_2Y) trong dung dịch gồm Na_2H_2Y 0,010 *M* và $CaCl_2$ 0,0050 *M* ở pH = 10,00.

Trả lời: a) $\beta' = 10^{10,25}$; b) $1,12.10^{-6}$ %.

III.2.31. Hãy đánh giá khả năng tạo phức giữa $Hg(NO_3)_2$ với EDTA trong dung dịch KCN $1,023.10^{-2}$ *M* ở pH = 11,00.

Hướng dẫn: Tính $\beta'_{HgY^{2-}}$.

Trả lời: $\beta'_{HgY^{2-}} = 10^{-9,33}$ rất nhỏ, Hg^{2+} không tạo phức với EDTA ở điều kiện đã cho.

III.2.32. Tính % Zn^{2+} 0,010 *M* chưa tham gia tạo phức với EDTA 0,010 *M* trong dung dịch đệm có pH = 10,00 được thiết lập bởi hệ đệm NH_3–NH_4Cl có $C_{NH_3} + C_{NH_4^+} = 0,1174$ *M*.

Trả lời: $2,75.10^{-3}$ %.

III.2.33.

a) Tính hằng số bền điều kiện của phức NiY^{2-} ở pH = 10,00.

b) Tính $[Ni^{2+}]$ trong dung dịch $Ni(NO_3)_2$ và Na_2H_2Y cùng nồng độ 0,010 *M* ở pH = 10,00.

Trả lời: $\beta' = 10^{17,07}$; $[Ni^{2+}] = 2,33.10^{-11}$ *M*.

III.2.34. Tính $[MgY^{2-}]$ trong dung dịch gồm $MgCl_2$ $1,0.10^{-3}$ *M* và Na_2H_2Y 0,010 *M* ở a) pH = 5,00; b) pH = 9,00, từ đó đánh giá khả năng tạo phức giữa Mg^{2+} và EDTA ở 2 giá trị pH trên.

Hướng dẫn: Tính $[MgY^{2-}]$ theo β', sau đó đánh giá khả năng tạo phức dựa trên tỉ số $[MgY^{2-}]/C_{Mg^{2+}}$.

Trả lời: a) ở pH = 5,00: $[MgY^{2-}] = 6,26.10^{-4}$ *M*; 62,6% lượng Mg^{2+} đi vào phức.

b) ở pH = 9,00: $[MgY^{2-}] = 0,001$ *M*; ≈ 100% lượng Mg^{2+} đi vào phức.

III.2.35. Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi trộn 10,00 *ml* $Zn(NO_3)_2$ $2,0.10^{-3}$ *M* với 40,00 *ml* dung dịch NH_3 2,0 *M*.

Cho biết: đối với phức Zn^{2+}–NH_3 có $\lg\beta_i$ = 2,18; 4,43; 6,74; 8,70

$\lg{}^*\beta = -8,96$; $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24$.

Hướng dẫn: Do $C_{NH_3} \gg C_{Zn^{2+}}$ và $\beta_4 >> \beta_3 >> \beta_2 >> \beta_1 \rightarrow$ coi phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ là chính, từ đó có thể tính theo ĐLTDKL.

Trả lời: $[Zn^{2+}] = 1,23.10^{-13}$ *M*; $[NH_3] = 1,59$ *M*; $[NH_4^+] = 5,26.10^{-3}$ *M*;

$[Zn(NH_3)^{2+}] = 2,97.10^{-11}$ *M*; $[Zn(NH_3)_2^{2+}] = 8,4.10^{-9}$ *M*; pH = 11,72

$[Zn(NH_3)_3^{2+}] = 2,73.10^{-6}$ *M*; $[Zn(NH_3)_4^{2+}] = 3,97.10^{-4}$ *M*.

III.2.36. Tính nồng độ cân bằng trong hệ gồm $Hg(NO_3)_2$ 0,010 *M* và NaCl 0,10 *M* (Cho biết dung dịch đã được axit hoá đủ để không xảy ra phản ứng tạo phức hiđroxo của Hg^{2+}).

Cho logarit các hằng số bền tổng hợp của phức $Hg(Cl)_i^{(2-i)+}$ là: 5,27; 12,78; 13,92; 14,92.

Hướng dẫn: Vì $C_{Cl^-} > C_{Hg^{2+}}$ và $\beta_4 \approx \beta_3 \approx \beta_2 >> \beta_1$ nên có thể coi các dạng tồn tại chủ yếu trong dung dịch là Cl^-, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-} \rightarrow$ Tính theo định luật BTNĐ ban đầu.

Trả lời: $[Cl^-] = 7,11.10^{-2}$ *M*; $[Hg^{2+}] = 1,22.10^{-13}$ *M*

$[HgCl^+] = 1,61.10^{-9}$ *M*; $[HgCl_2] = 3,73.10^{-3}$ *M*

$[HgCl_3^-] = 3,66.10^{-3}$ *M*; $[HgCl_4^{2-}] = 2,61.10^{-3}$ *M*.

III.2.37.

a) Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch Zn^{2+} 0,010 *M* và Na_2H_2Y (EDTA) 0,010 *M* ở pH = 9,00 (Không kể phức hiđroxo đa nhân).

b) Tính % Zn^{2+} không tham gia tạo phức với EDTA.

Hướng dẫn: Tính theo β'.

Trả lời: a) $[Zn^{2+}] = 1,71.10^{-9} M$; $[ZnOH^+] = 1,87.10^{-9} M$.

$[Y^{4-}] = 1,87.10^{-10} M$; $[HY^{3-}] = 3,40.10^{-9} M$; $[ZnY^{2-}] = 0,010 M$; (ở pH = 9,00 nồng độ các dạng còn lại của EDTA không đáng kể).

b) $3,59.10^{-5}$%.

III.2.38. Tính pH và thành phần cân bằng trong hệ gồm $Hg(NO_3)_2$ 0,10 *M* và KCN 0,010 *M*.

Cho biết: đối với phức $Hg^{2+} - CN^-$ có $\lg\beta_i$ = 18,00; 34,70; 38,53; 41,51.

Logarit hằng số tạo phức hiđroxo của Hg^{2+}: –3,65; –7,72.

Hướng dẫn: $C_{CN^-} = 0,010 < C_{Hg^{2+}} = 0,10$ → dư Hg^{2+} → tính theo ĐKP vì sự tạo phức hiđroxo của Hg^{2+} là đáng kể.

Trả lời: $[Hg^{2+}] = 8,57.10^{-2} M$; $[CN^-] = 1,15.10^{-19} M$; $[HCN] = 1,15.10^{-12} M$

pH = 2,35; $[HgOH^+] = 4,3.10^{-3} M$; $[Hg(OH)_2] = 8,2.10^{-5} M$

$[HgCN^+] = 9,89.10^{-3} M$; $[Hg(CN)_2] = 5,72.10^{-5} M$

$[Hg(CN)_3^-] = 4,46.10^{-20} M$; $[Hg(CN)_4^{2-}] = 4,91.10^{-36} M$.

III.2.39. Tính $[Fe^{3+}]$ và $[Y^{4-}]$ trong dung dịch Fe^{3+} 0,010 *M* và BaY^{2-} 0,010 *M*.

Hướng dẫn: Xác định TPGH gồm FeY^- 0,010 *M* và Ba^{2+} 0,010 *M*. Vì FeY^- rất bền, do đó có thể coi pH = 7,00, từ đó tính β'_{FeY^-} và tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng phân li của phức FeY^- (chấp nhận trong dung dịch chỉ hình thành một phức hiđroxo đơn nhân của Fe^{3+}).

Trả lời: $[Fe^{3+}] = 4,95.10^{-15} M$; $[Y^{4-}] = 1,60.10^{-13} M$.

★**III.2.40.** Tính $[Ni^{2+}]$ trong dung dịch và tính % Ni^{2+} chưa tạo phức trong hệ gồm $Ni(NO_3)_2$ 0,010 *M*; KCN 0,10 *M* và NH_3 0,10 *M*.

Hướng dẫn: Do $\beta_{Ni(CN)_4^{2-}} \gg \beta_{i(Ni(NH_3)_i^{2+})}$ (với $i = 1 \rightarrow 6$), cho nên Ni^{2+} tham gia tạo phức chính với CN^-.

Xác định TPGH: $Ni(CN)_4^{2-}$ 0,010 *M*; CN^- 0,060 *M* và NH_3 0,10 *M*.

Tính pH theo ĐKP, từ đó tính $\beta'_{Ni(CN)_4^{2-}}$. Áp dụng ĐLTDKL cho cân bằng $Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$ để tính $[Ni^{2+}]'$. Từ đó tính được $[Ni^{2+}]$ và % Ni^{2+} chưa tham gia tạo phức.

Hoặc có thể tính theo ĐKP.

Trả lời: $[Ni^{2+}] = 4{,}9.10^{-28}$ *M*; $5{,}46.10^{-20}$ %.

★**III.2.41.** Tính $[Ni^{2+}]$ trong dung dịch Ni^{2+}, EDTA cùng nồng độ 0,010 *M* và CN^- 1 *M*.

Hướng dẫn: Xác định TPGH (Ni^{2+} tạo phức chính với CN^-) gồm $Ni(CN)_4^{2-}$ 0,010 *M*; HY^{3-} 0,010 *M*; HCN 0,010 *M* và CN^- 0,95 *M*. Tính pH theo ĐKP và tính $\beta'_{Ni(CN)_4^{2-}}$ tương tự bài **II.2.40**.

Trả lời: $[Ni^{2+}] = 7{,}70.10^{-33}$ *M*.

★**III.2.42.** Tính $[Cu^{2+}]$ trong hệ gồm Cu^{2+} 0,010 *M*; EDTA 0,010 *M* và NH_3 1 *M*.

Cho $\lg\beta_{i(Cu(NH_3)_i^{2+})} = 3{,}99; 7{,}33; 10{,}06; 12{,}03$ và $\lg\beta_{CuY^{2-}} = 18{,}79$; $\lg{}^*\beta_{CuOH^+} = -8{,}0$.

Hướng dẫn: Tương tự bài **III.2.41**.

Trả lời: $[Cu^{2+}] = 4{,}46.10^{-17}$ *M*.

III.2.43. Tính số *ml* NH_3 2,0 *M* phải thêm vào 10,00 *ml* $AgNO_3$ 0,10 *M* sao cho $[Ag^+] = 1{,}0.10^{-8}$ *M*.

Hướng dẫn: $[Ag^+] = 1{,}0.10^{-8}$ *M* rất nhỏ → chấp nhận C_{NH_3} cho dư để Ag^+ tham gia tạo phức amin hết → quá trình tạo phức hiđroxo của Ag^+ có thể bỏ qua.

Vì $\beta_2 >> \beta_1$ → chấp nhận trong dung dịch hình thành phức bậc 2 là chính, từ đó tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng này.

Trả lời: $V = 5{,}83$ *ml*.

★**III.2.44.** Tính nồng độ KI cần có trong dung dịch $Cd(ClO_4)_2$ $2{,}0.10^{-2}$ *M* để làm giảm nồng độ Cd^{2+} xuống còn $1{,}0.10^{-8}$ *M*.

Hướng dẫn: Vì $[Cd^{2+}] = 1{,}0.10^{-8} << C_{Cd^{+2}}$ và $\beta_4 > \beta_3$; $\beta_4 >> \beta_2 > \beta_1$ do đó có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} và tính lặp theo định luật BTNĐ đối

với Cd^{2+} và I^-. Việc chọn nghiệm ban đầu $[I^-]_0 \approx 1{,}1$ được tính theo cân bằng tạo thành CdI_4^{2-} (coi là tồn tại chính trong dung dịch) như sau:



$$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-} \qquad \beta_4$$

$[I^-]_0 \approx \sqrt[4]{\dfrac{[CdI_4^{2-}]}{[Cd^{2+}]\beta_4}} \approx 1{,}1$, từ đó tính lặp để thu được giá trị $[I^-]$ và C_{I^-} chính xác.

Trả lời: $C_{I^-} = 1{,}18\ M$.

★**III.2.45.** Tính nồng độ Fe^{3+} trong hệ gồm KSCN $1{,}0.10^{-2}\ M$; NaF $1{,}0.10^{-2}\ M$ và $[H^+] = 3{,}0.10^{-2}\ M$ sao cho $[Fe^{3+}] = 1{,}0.10^{-7}\ M$.

Cho: $\lg\beta_{Fe(SCN)_i^{(3-i)+}} = 2{,}30;\ 4{,}187;\ 5{,}585;\ 6{,}381;\ 6{,}4.$

$\lg\beta_{Fe(F)_i^{(3-i)+}} = 5{,}72;\ 10{,}18;\ 13{,}4;\ 15{,}4;\ 15{,}75.$

$pK_{a(HSCN)} = 0{,}854;\ pK_{a(HF)} = 3{,}17;\ \lg{}^*\beta_1 = -2{,}48.$

Hướng dẫn: Tính lặp theo định luật BTNĐ ban đầu.

Trả lời: $C_{Fe^{3+}} = 1{,}227.10^{-4}\ M$.

★**III.2.46.** Tính nồng độ Fe^{3+} cần thiết lập trong dung dịch $Hg(SCN)_2$ 0,010 M (pH = 0) sao cho xuất hiện màu đỏ của phức $FeSCN^{2+}$ ($C_{FeSCN^{2+}} \geq 7.10^{-6}\ M$).

Hướng dẫn: Trong dung dịch có các cân bằng:



$$Hg(SCN)_2 \rightleftharpoons HgSCN^+ + SCN^- \qquad k_2^{-1} = 10^{-8,18} \qquad (1)$$



$$Hg(SCN)_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2SCN^- \qquad \beta_2^{-1} = 10^{-17,26} \qquad (2)$$



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \qquad \beta_1 = 10^{3.03} \qquad (3)$$

Áp dụng định luật bảo toàn phối tử với (1) và (3) (bỏ qua (2) vì $\beta_2^{-1} << k_2^{-1}$) ta có:

$$[SCN^-] = [HgSCN^+] - [FeSCN^{2+}]$$

Tổ hợp thành phương trình bậc 2 đối với $[SCN^-]$, từ đó tính $[Fe^{3+}]$ và $C_{Fe^{3+}}$.

Trả lời: $C_{Fe^{3+}} = 1{,}22.10^{-3}\ M$.

Chương IV

CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ

§IV.1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN VÀ CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ THEO PHƯƠNG PHÁP ION – ELECTRON

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

4.1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

– *Chất oxi hoá* là chất thu electron và bị khử thành dạng khử liên hợp, nên chất oxi hoá còn gọi là *chất bị khử*, ví dụ:



$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Kh_1 \qquad (IV.1)$$

– Quá trình trong đó chất oxi hoá thu electron để chuyển thành dạng khử liên hợp gọi là *quá trình khử*.

– *Chất khử* là chất nhường electron và bị chuyển thành dạng oxi hoá liên hợp, nên chất khử còn gọi là *chất bị oxi hoá:*



$$Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2e \qquad (IV.2)$$

– Quá trình trong đó chất khử nhường electron để chuyển thành dạng oxi hoá liên hợp được gọi là *quá trình oxi hoá*.

– *Phản ứng oxi hoá – khử* gồm hai quá trình: quá trình khử và quá trình oxi hoá:



$$n_2Ox_1 + n_1Kh_2 \rightleftharpoons n_2Kh_1 + n_1Ox_2$$

Khác với phản ứng trao đổi, phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng xảy ra với sự kèm theo sự biến đổi số oxi hoá của các nguyên tố trong các chất phản ứng: Sự oxi hoá làm tăng số oxi hóa và ngược lại. Như vậy chất có số oxi hóa giảm là chất oxi hóa, chất có số oxi hoá tăng là chất khử.

4.2. CÂN BẰNG PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ THEO PHƯƠNG PHÁP THĂNG BẰNG ION – ELECTRON

Các bước tiến hành:

1. Xác định các dạng oxi hóa đầu và cuối.

2. Viết các nửa phản ứng oxi hóa, khử.

3. Cân bằng khối lượng và cân bằng điện tích.

4. Tổ hợp các nửa phản ứng thành phương trình đầy đủ sau khi nhân từng nửa phản ứng một với hệ số thích hợp sao cho tổng số các electron thu và nhận trong các nửa phản ứng là bằng nhau.

5. Điều chỉnh môi trường phản ứng nếu cần thiết.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

IV.1.1. Viết đầy đủ và cân bằng phương trình phản ứng cho dưới dạng sau:



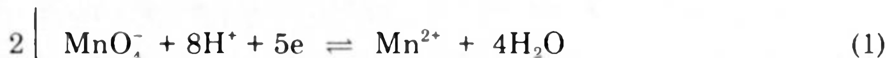
$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + ...$$

Viết phương trình phân tử và ion. Hãy chỉ rõ chất oxi hóa, chất khử, các cặp oxi hóa – khử liên quan đến phản ứng, quá trình oxi hóa và quá trình khử. ...

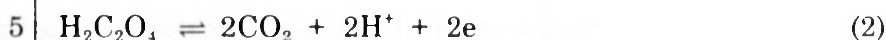
Lời giải:

Xác định cặp oxi hóa – khử: trong phản ứng trên số oxi hóa của Mn giảm và số oxi hóa của C tăng. Vậy có hai cặp oxi hóa – khử là: MnO_4^-/Mn^{2+} và $CO_2/H_2C_2O_4$.

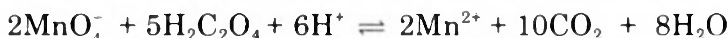
Cân bằng phương trình phản ứng:



$$2 \left| \; MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \right. \quad (1)$$



$$5 \left| \; H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e \right. \quad (2)$$



$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Phương trình phân tử:



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

– MnO_4^- (hay $KMnO_4$) là chất oxi hóa (hay chất bị khử), bị khử xuống Mn^{2+}.

– $H_2C_2O_4$ là chất khử (hay chất bị oxi hóa), bị oxi hóa lên CO_2.

– Quá trình (1) là quá trình khử, trong đó chất oxi hóa MnO_4^- thu electron để chuyển thành dạng khử liên hợp Mn^{2+}.

– Quá trình (2) là quá trình oxi hóa, trong đó chất khử $H_2C_2O_4$ nhường electron để chuyển thành dạng oxi hóa liên hợp CO_2.

IV.1.2. Xác định các cặp oxi hóa khử, và hoàn thành phương trình phản ứng theo sơ đồ sau :

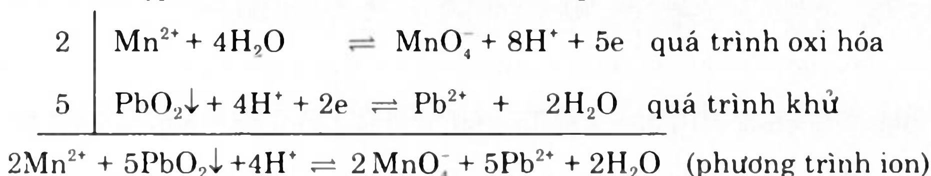


$$PbO_2\downarrow + Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^- + \ldots\ldots$$

Lời giải:

Trong phản ứng trên có sự thay đổi số oxi hóa của Mn: tăng từ +2 lên +7; chứng tỏ đây là phản ứng oxi hóa – khử, trong đó Mn^{2+} đóng vai trò là chất khử, hình thành nên cặp oxi hóa – khử thứ nhất là MnO_4^- / Mn^{2+}.

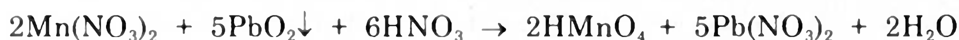
Như vậy PbO_2 sẽ đóng vai trò là chất oxi hóa (với số oxi hóa của Pb là +4), sẽ bị khử về dạng có số oxi hóa thấp hơn là Pb^{2+} (dạng khử liên hợp), hình thành nên cặp oxi hóa – khử thứ hai là PbO_2/ Pb^{2+}:



2	$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	quá trình oxi hóa
5	$PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	quá trình khử

$2Mn^{2+} + 5PbO_2\downarrow + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$ (phương trình ion)

Phương trình phân tử:



$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2\downarrow + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

IV.1.3. Hoàn thành phương trình phản ứng cho dưới dạng sơ đồ sau:



$$Cu_2S\downarrow + HNO_3 \rightarrow \ldots + NO_2 + SO_4^{2-} + \ldots$$

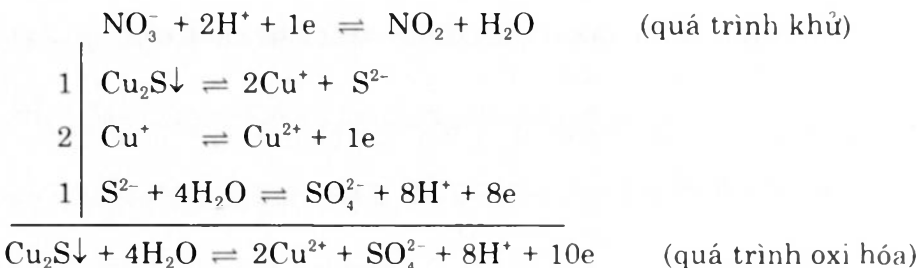
Viết phương trình ion và phương trình phân tử. Xác định chất oxi hóa, chất khử và các cặp oxi hóa – khử.

Lời giải:

Đối với HNO_3 ta có cặp oxi hóa – khử là NO_3^- / NO_2.

Với vai trò là chất khử, trong phân tử của Cu_2S, cả hai ion Cu^+ và S^{2-} đều ở trạng thái oxi hóa – khử thấp và đều có thể tăng lên trạng thái có số oxi hóa cao hơn là Cu^{2+} và SO_4^{2-} và ta có cặp oxi hóa – khử thứ hai là Cu^{2+}, SO_4^{2-} / Cu_2S.

Như vậy thực chất cả Cu^+ và S^{2-} trong Cu_2S đều là chất khử.



$$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O \quad \text{(quá trình khử)}$$

$$\begin{array}{c|l} 1 & Cu_2S\downarrow \rightleftharpoons 2Cu^+ + S^{2-} \\ 2 & Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 1e \\ 1 & S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \end{array}$$

$$Cu_2S\downarrow + 4H_2O \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 10e \quad \text{(quá trình oxi hóa)}$$

Phương trình ion :



$$Cu_2S\downarrow + 10NO_3^- + 12H^+ \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 10NO_2 + SO_4^{2-} + 6H_2O$$

Phương trình phân tử :



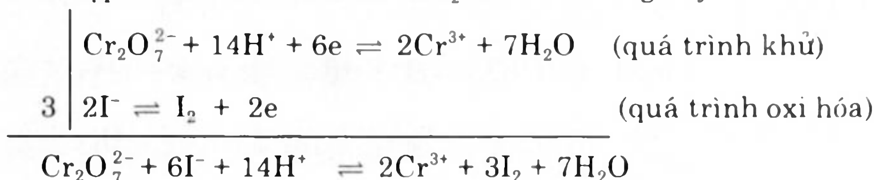
$$Cu_2S\downarrow + 12HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + CuSO_4 + 10NO_2 + 6H_2O$$

IV.1.4. Hãy hoàn thành và cân bằng phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:



$$Cr_2O_7^{2-} + \ldots + \ldots \rightarrow I_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Lời giải: Trong $Cr_2O_7^{2-}$, crom ở trạng thái oxi hóa cao nhất là +6, do đó $Cr_2O_7^{2-}$ là chất oxi hoá và sẽ bị khử về dạng khử liên hợp là Cr^{3+} tạo thành cặp oxi hoá khử thứ nhất là $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Vì $Cr_2O_7^{2-}$ là chất oxi hóa, do đó sẽ phản ứng với một chất khử để tạo thành dạng oxi hóa liên hợp là I_2 (có số oxi hóa là 0). Chất khử đó phải là I^- (là chất có số oxi hóa tăng từ –1 đến 0), tạo thành cặp oxi hóa khử thứ hai là $I_2/2I^-$. Phản ứng xảy ra như sau:



$$\begin{array}{c|ll} & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O & \text{(quá trình khử)} \\ 3 & 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e & \text{(quá trình oxi hóa)} \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

Phương trình phân tử:



$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

IV.1.5. Hoàn thành phương trình phản ứng, xác định các cặp oxi hóa khử:

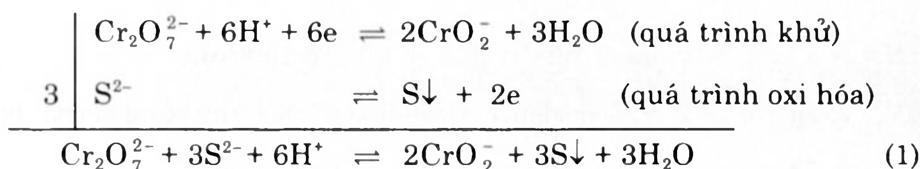


$$K_2Cr_2O_7 + ... \rightarrow CrO_2^- + S\downarrow + NH_3$$

Lời giải:

Cặp oxi hóa – khử thứ nhất là $Cr_2O_7^{2-}$ / CrO_2^-, trong đó số oxi hóa của crom giảm từ +6 ($Cr_2O_7^{2-}$) xuống +3 (CrO_2^-). Như vậy $Cr_2O_7^{2-}$ là chất oxi hoá sẽ phản ứng với chất khử để tạo thành dạng oxi hóa liên hợp là S, hoặc là NH_3. Nhưng nitơ trong NH_3 có trạng thái oxi hóa thấp nhất là –3 nên NH_3 chỉ là chất khử. Vậy chỉ có S (có số oxi hóa 0) là chất oxi hóa. Vậy cặp oxi hóa – khử thứ hai là S/S^{2-}.

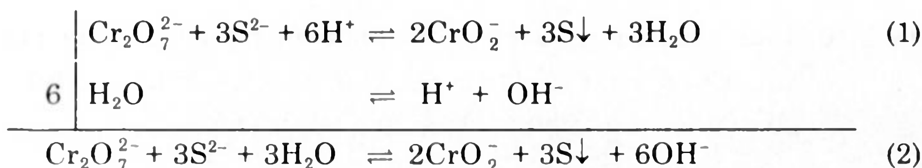
Các nửa phản ứng:



$$\left.\begin{array}{l|l} & Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3H_2O \quad \text{(quá trình khử)} \\ 3 & S^{2-} \rightleftharpoons S\downarrow + 2e \quad \text{(quá trình oxi hóa)} \end{array}\right.$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3S\downarrow + 3H_2O \qquad (1)$$

Vì ion S^{2-} và CrO_2^- có tính bazơ nên môi trường phản ứng là bazơ, do đó cần tổ hợp (1) với cân bằng phân li của H_2O.



$$\left.\begin{array}{l|l} & Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3S\downarrow + 3H_2O \quad (1) \\ 6 & H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \end{array}\right.$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3S\downarrow + 6OH^- \qquad (2)$$

Sản phẩm của phản ứng có NH_3, chứng tỏ NH_4^+ tham gia vào phương trình phản ứng dưới dạng $(NH_4)_2S$ và trong môi trường kiềm tạo thành NH_3 theo cân bằng:



$$(NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4^+ + S^{2-} \qquad (3)$$



$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \qquad (4)$$

Tổ hợp (2), (3), (4) ta được:

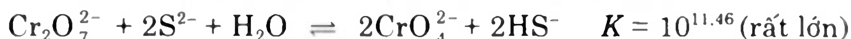


$$Cr_2O_7^{2-} + 6NH_4^+ + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3S\downarrow + 6NH_3 + 3H_2O$$



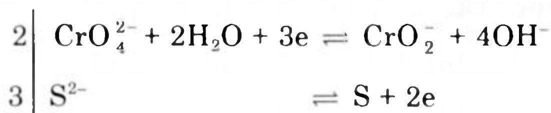
Hay: $K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2KCrO_2 + 3S\downarrow + 6NH_3 + 3H_2O$

*Chú ý: Trong thực tế khi cho $K_2Cr_2O_7$ vào dung dịch $(NH_4)S$ thì mới đầu sẽ có phản ứng axit – bazơ:



$$Cr_2O_7^{2-} + 2S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2HS^- \quad K = 10^{11.46} \text{ (rất lớn)}$$

Vì vậy hợp lí hơn cả là viết phương trình dưới dạng :



$$\begin{array}{c|l} 2 & CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons CrO_2^- + 4OH^- \\ 3 & S^{2-} \rightleftharpoons S + 2e \end{array}$$



$$2CrO_4^{2-} + 3S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 8OH^-$$



hoặc $2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S \rightleftharpoons 2KCrO_2 + 2KOH + 6NH_3 + 2H_2O$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

IV.1.6. Phân biệt quá trình oxi hoá và quá trình khử.

IV.1.7. Tại sao chất oxi hoá cũng là chất bị khử, chất khử cũng là chất bị oxi hoá?

IV.1.8. Thế nào là một cặp oxi hoá – khử? Cho ví dụ.

IV.1.9. Nêu các bước cụ thể cần thực hiện khi cân bằng phương trình oxi hoá khử theo phương pháp ion – electron.

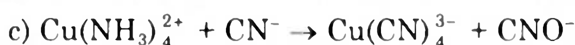
IV.1.10. Cân bằng các phương trình phản ứng theo phương pháp ion – electron. Chỉ rõ chất oxi hóa, chất khử, các cặp oxi hóa – khử liên quan đến phản ứng, quá trình oxi hóa, quá trình khử:



a) $Al\downarrow + NO_3^- \rightarrow AlO_2^- + NH_3$



b) $FeCuS_2\downarrow + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$



c) $Cu(NH_3)_4^{2+} + CN^- \rightarrow Cu(CN)_4^{3-} + CNO^-$



d) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_3^-$



e) $Sn^{2+} + BrO_3^- + Cl^- \rightarrow Br^- + SnCl_6^{2-}$

Hướng dẫn:

a) NO_3^-: chất oxi hóa; Al: chất khử.

Các cặp oxi hóa – khử: NO_3^-/NH_3 và AlO_2^-/Al.

b) NO_3^- : chất oxi hóa; $FeCuS_2$: chất khử.

Các cặp oxi hóa – khử: NO_3^-/NO và $Cu^{2+}/FeCuS_2$; $SO_4^{2-}/FeCuS_2$.

c) $Cu(NH_3)_4^{2+}$: chất oxi hóa; CN^-: chất khử.

Các cặp oxi hóa – khử: $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(CN)_4^{3-}$ và CNO^-/CN^-.

d) IO_3^- : chất oxi hóa; I^-: chất khử.

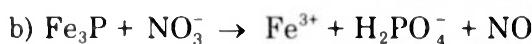
Các cặp oxi hóa – khử: IO_3^-/I_3^- và I_3^-/I^-.

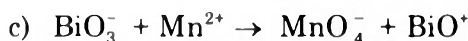
e) BrO_3^- : chất oxi hóa; Sn^{2+}: chất khử.

Các cặp oxi hóa – khử: BrO_3^-/Br^- và $SnCl_6^{2-}/Sn^{2+}$.

IV.1.11. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau. Cho biết chất oxi hóa, chất khử, quá trình oxi hóa, quá trình khử:


a) $Cr^{3+} + NO_2^- + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + NO$


b) $Fe_3P + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + H_2PO_4^- + NO$


c) $BiO_3^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^- + BiO^+$


d) $Fe_2Si + NO_3^- \rightarrow H_2SiO_3 + NO$

Hướng dẫn:

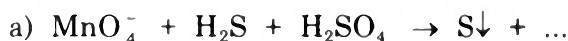
a) NO_2^- : chất oxi hóa; Cr^{3+}: chất khử.

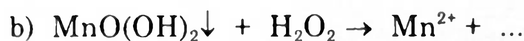
b) NO_3^- : chất oxi hóa; Fe_3P: chất khử.

c) BiO_3^- : chất oxi hóa; Mn^{2+}: chất khử.

d) NO_3^- : chất oxi hóa; Fe_2Si : chất khử.

IV.1.12. Hãy hoàn thành các phương trình phản ứng sau dưới dạng phương trình ion.


a) $MnO_4^- + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S\downarrow + ...$


b) $MnO(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + ...$


c) $Mo^{3+} + Ce^{4+} \rightarrow MoO_4^{2-} + ...$

d) H_3AsO_4 + Zn↓ + H^+ → AsH_3 + ...

e) Au↓ + HNO_3 → $HAuCl_4$ + ...

Hướng dẫn:

a) Trong môi trường axit MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+}.

b) H_2O_2 bị oxi hoá thành O_2.

c) Ce^{4+} bị khử thành Ce^{3+}.

d) Zn bị oxi hoá thành Zn^{2+}.

e) HNO_3 bị khử thành NO.

IV.1.13. Xác định dạng oxi hoá (hoặc khử) còn thiếu. Cân bằng và viết đầy đủ các phương trình phản ứng dưới dạng phương trình ion.

a) SnS_2 + ... → H_2SnO_3 + SO_4^{2-} + NO_2

b) PbO_2↓ + H_2O_2 + ... → $Pb(CH_3COO)_2$ + ...

c) Pt↓ + HCl + ... → NO + H_2O + ...

d) $AuCl_4^-$ + ... → Fe^{3+} + Cl^- + Au↓

Hướng dẫn:

a) Chất oxi hoá là HNO_3.

b) H_2O_2 bị oxi hoá thành O_2.

c) Chất oxi hoá là HNO_3, Pt bị oxi hoá thành $PtCl_6^{2-}$.

d) Dạng khử là Fe^{2+}.

IV.1.14. Xác định các cặp oxi hóa – khử, hoàn thành các phương trình phản ứng sau và điều chỉnh môi trường phản ứng cho phù hợp:

a) $MnO(OH)_2$↓ + PbO_2↓ + H^+ → ...

b) $Co(OH)_3$↓ + H_2O_2 + ... → ...

c) CrO_2^- + H_2O_2 + ... → ...

d) Cu↓ + O_2 + NH_3 → ...

e) Ag↓ + O_2 + NH_3 → ...

Hướng dẫn:

a) $MnO(OH)_2$ bị oxi hoá thành MnO_4^-; PbO_2 bị khử thành Pb^{2+}.

b) Trong môi trường axit, $Co(OH)_3$ bị khử thành Co^{2+}; H_2O_2 bị oxi hoá thành O_2.

c) CrO_2^- bị oxi hoá thành CrO_4^{2-} trong môi trường kiềm; H_2O_2 bị khử thành H_2O.

d) Cu bị oxi hoá tạo thành phức chất $Cu(NH_3)_4^{2+}$; O_2 bị khử thành OH^-.

e) Ag bị oxi hoá tạo thành phức chất $Ag(NH_3)_2^+$; O_2 bị khử thành OH^-.

§IV.2. THẾ ĐIỆN CỰC

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Thế điện cực là đại lượng đặc trưng cho khả năng oxi hoá, khử của các chất. Trong pin điện hoá: tại catot (cực dương) xảy ra quá trình khử, tại anot (cực âm) xảy ra quá trình oxi hoá.

Thế điện cực là sức điện động của pin (E_{pin}) được tạo thành bởi điện cực hiđro tiêu chuẩn ghép với điện cực nghiên cứu.

Quy ước: $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}00V$, $E_{pin} = E_c - E_a$ (với E_c là E_{catot}, E_a là E_{anot})

Hoặc $E_{pin} = E_+ - E_-$

Trong điều kiện chuẩn (hoạt độ các chất đều bằng đơn vị), thế điện cực tiêu chuẩn E^0 càng lớn thì dạng oxi hoá càng mạnh, dạng khử càng yếu và ngược lại. Phản ứng oxi hoá – khử tự xảy ra giữa dạng oxi hoá của cặp có E^0 lớn với dạng khử của cặp có E^0 bé hơn.

E^0 có dấu dương khi dạng oxi hoá mạnh hơn ion H^+, dạng khử có khả năng nhường electron kém hơn hiđro và ngược lại.

IV.2.1. Nêu tóm tắt định nghĩa các khái niệm:

– Pin điện hoá; – Catot;

– Anot; – Cầu muối.

Lời giải:

a) Pin điện hoá là một hệ bao gồm hai bản dẫn điện được gọi là điện cực nhúng trong hai dung dịch khác nhau, tiếp xúc với nhau qua một cầu muối (hai điện cực có thể nhúng trực tiếp vào cùng một dung dịch, nếu không có phản ứng hoá học xảy ra).

b) Anot: điện cực tại đó xảy ra quá trình oxi hoá.

c) Catot: điện cực tại đó xảy ra quá trình khử.

d) Cầu muối chứa dung dịch chất điện li làm nhiệm vụ tiếp xúc giữa hai điện cực và ngăn không cho các dung dịch điện cực trộn lẫn với nhau.

IV.2.2. Định nghĩa:

a) Thế điện cực

b) Thế điện cực tiêu chuẩn.

Lời giải:

a) Là thế của một pin điện hoá gồm anot là điện cực hiđro tiêu chuẩn và catot là điện cực nghiên cứu.

b) Là thế điện cực đo được trong điều kiện tiêu chuẩn: hoạt độ của các phần tử bằng đơn vị.

IV.2.3. Nêu cách thiết lập một sơ đồ pin điện hoá.

Lời giải:

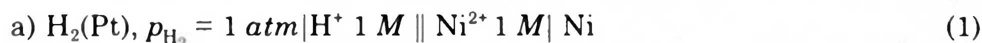
– Bên trái là anot, bên phải là catot.

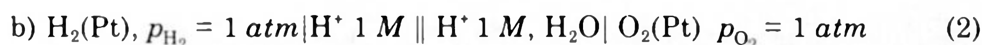
– Tiếp xúc giữa hai pha khác nhau được biểu diễn bằng một vạch đứng |.

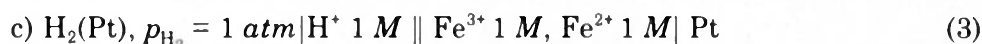
– Cầu nối được biểu diễn bằng một vạch kép ||.

IV.2.4. Hãy viết sơ đồ pin điện hoá biểu diễn thế điện cực tiêu chuẩn của cặp: a) Ni^{2+}/Ni; b) O_2/H_2O; c) Fe^{3+}/Fe^{2+}. Cho biết catot, anot trong mỗi pin và sức điện động (sđđ) của mỗi pin điện hoá.

Lời giải:


a) $H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ \|\ Ni^{2+}\ 1\ M|\ Ni$ (1)


b) $H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ \|\ H^+\ 1\ M,\ H_2O|\ O_2(Pt)\ \ p_{O_2} = 1\ atm$ (2)


c) $H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ \|\ Fe^{3+}\ 1\ M,\ Fe^{2+}\ 1\ M|\ Pt$ (3)

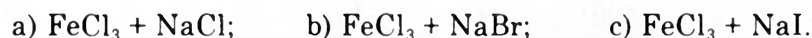
Trong pin (1): cực Ni là anot, cực hiđro là catot.

$E_{pin(1)} = E^0_{pin(1)} = E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,233\ V.$

Trong pin (2) và pin (3): cực hiđro là anot, cực Pt là catot.

$E_{pin(2)} = E^0_{pin(2)} = E^0_{O_2/H_2O} = 1,229\ V$ và $E_{pin(3)} = E^0_{pin(3)} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V.$

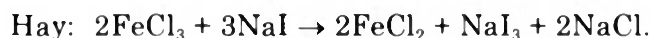
IV.2.5. Hãy cho biết phản ứng nào xảy ra trong các trường hợp sau:


a) $FeCl_3 + NaCl$; b) $FeCl_3 + NaBr$; c) $FeCl_3 + NaI$.

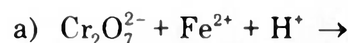
Lời giải:

So sánh giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp, ta có:

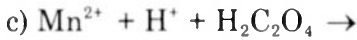
$E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,359V > E^0_{Br_2(l)/2Br^-} = 1,065\ V > E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V >$ $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,5355V$, do đó khả năng oxi hoá của Cl_2 và Br_2 mạnh hơn Fe^{3+} và tính oxi hoá của Fe^{3+} mạnh hơn I_3^-, do đó phản ứng a) và b) không xảy ra, chỉ có phản ứng c) xảy ra: $2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$.


Hay: $2FeCl_3 + 3NaI \rightarrow 2FeCl_2 + NaI_3 + 2NaCl$.

IV.2.6. Dựa vào thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxi hoá – khử, hãy dự đoán phản ứng xảy ra trong các hệ sau đây:


a) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow$


b) $Cr^{3+} + I_3^- + H_2O \rightarrow$

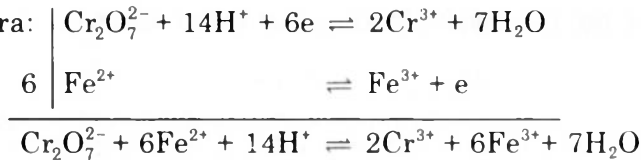


c) $Mn^{2+} + H^+ + H_2C_2O_4 \rightarrow$

Cân bằng các phương trình phản ứng nếu có.

Lời giải:

a) Trong môi trường axit, $Cr_2O_7^{2-}$ là chất oxi hoá mạnh, bị khử về dạng liên hợp Cr^{3+}, tạo thành cặp oxi hoá – khử thứ nhất $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$. Cặp oxi hoá – khử thứ hai là Fe^{3+}/Fe^{2+}. So sánh ta thấy: $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33 > E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$. Vậy phản ứng sẽ xảy ra giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+}, nghĩa là phản ứng a) có xảy ra:



$$\begin{array}{c|l} & Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 6 & Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

b) Tương tự ta thấy: $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33 > E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,5355$ do đó I_3^- không oxi hoá được Cr^{3+}. Vậy phản ứng b) không xảy ra.

c) Phản ứng c) cũng không xảy ra vì Mn^{2+} và $H_2C_2O_4$ đều là những chất khử.

IV.2.7. Cho $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402\ V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337\ V$. Hãy so sánh khả năng oxi hoá, khả năng khử của các dạng oxi hoá, khử của hai cặp trên. Hãy giải thích vì sao Cu không khử được Cd^{2+}.

Nếu ghép hai cặp thành pin qua cầu muối KCl, hãy biểu diễn sơ đồ pin và chiều chuyển động của các phần tử tích điện trong pin.

Lời giải:

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} > E^0_{Cd^{2+}/Cd} \rightarrow Cd^{2+}$ oxi hoá kém hơn Cu^{2+} và Cd có tính khử mạnh hơn Cu:

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\downarrow \quad \text{(quá trình khử)}$$

$$Cd\downarrow \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e \quad \text{(quá trình oxi hoá)}$$

$$Cu^{2+} + Cd\downarrow \rightleftharpoons Cd^{2+} + Cu\downarrow$$

Phản ứng diễn ra theo chiều thuận nghĩa là Cu không khử được ion Cd^{2+}.

Trên catot (cực dương) luôn luôn xảy ra quá trình khử, trên anot (cực âm) luôn luôn xảy ra quá trình oxi hoá, vậy ta có sơ đồ pin:



$$(-)\quad Cd\,|Cd^{2+}\ 1M\ ||\ Cu^{2+}\ 1M|\ Cu\quad (+)$$

Chiều chuyển động của các phần tử tích điện:

– Trong dây dẫn: electron di chuyển từ trái qua phải.

– Trong dung dịch: ion dương (Cd^{2+}, Cu^{2+}) chuyển động từ trái qua phải; ion âm (SO_4^{2-}, HSO_4^-, nếu dùng các muối sunfat) di chuyển từ phải qua trái.

– Trong cầu muối: ion K^+ chuyển động từ trái qua phải, ion Cl^- theo chiều ngược lại.

IV.2.8. Cho phản ứng: $Cu\downarrow + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$.

a) Hãy so sánh E^0 của hai cặp oxi hoá – khử trên. Khi ghép thành pin thì cặp oxi hoá – khử nào đóng vai trò anot, catot? Vì sao?

b) Biểu diễn sơ đồ pin được dùng để xác định E^0 của hai cặp trên, cho biết dấu của các cực trong pin, biết rằng E^0 pin trong cả hai trường hợp đều dương.

Lời giải:

a) Theo phản ứng thì Fe^{3+} là chất oxi hoá; Cu là chất khử, các cặp oxi hoá – khử là Fe^{3+}/Fe^{2+} và Cu^{2+}/Cu. Phản ứng xảy ra giữa dạng oxi hoá của cặp có E^0 lớn với dạng khử của cặp có E^0 bé hơn, vì vậy $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ > $E^0_{Cu^{2+}/Cu}$.

Khi ghép thành pin thì cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} đóng vai trò catot (cực dương) vì tại đó xảy ra quá trình khử: $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

Còn cặp Cu^{2+}/Cu đóng vai trò anot (cực âm), ở đó xảy ra quá trình oxi hoá:



$$Cu\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e.$$

b) Vì E^0_{pin} > 0 nên điện cực hiđro là cực âm,



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ Fe^{3+}\ 1\ M,\ Fe^{2+}\ 1\ M|\ Pt$$



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ Cu^{2+}\ 1\ M|\ Cu$$

IV.2.9. Cho biết $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80\ V$; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\ V$.

a) Hãy biểu diễn sơ đồ pin được dùng để xác định thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp đã cho ở trên. Hãy chỉ rõ catot, anot.

b) Cho biết sđđ của pin, phản ứng xảy ra trong pin theo quy ước và phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động.

c) Nếu ghép pin gồm hai điện cực tiêu chuẩn Ag và Zn thì sđđ của pin sẽ bằng bao nhiêu? Hãy cho biết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Lời giải:



a) $H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm | H^+\ 1\ M \parallel Ag^+\ 1\ M |\ Ag$ (1)



$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm | H^+\ 1\ M \parallel Zn^{2+}\ 1\ M |\ Zn$ (2)

Trong pin (1): cực Ag là catot, cực hiđro là anot vì $E^0_{Ag^+/Ag} > E^0_{2H^+/H_2}$

Trong pin (2), cực Zn là anot, cực hiđro là catot vì $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 <$ $E^0_{2H^+/H_2}$ (= 0)

b) Theo quy ước $Sđđ_1 = E_{pin(1)} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{2H^+/H_2} = E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80\ V$

$$Sđđ_2 = E_{pin(2)} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{2H^+/H_2} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\ V$$

Theo quy ước: ở điện cực trái (điện cực hiđro) luôn xảy ra quá trình oxi hoá, điện cực phải luôn xảy ra quá trình khử:



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$

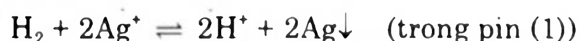


$$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag\downarrow$$



$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn\downarrow$$

Như vậy phản ứng xảy ra theo quy ước:



$H_2 + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2H^+ + 2Ag\downarrow$ (trong pin (1))



$H_2 + Zn^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + Zn\downarrow$ (trong pin (2))

Mà $E_{pin(1)} > 0 \rightarrow$ Phản ứng thực tế xảy ra khi pin (1) hoạt động trùng với phản ứng quy ước.

Ngược lại $E_{pin(2)} < 0 \rightarrow$ Thực tế khi pin (2) hoạt động thì phản ứng trong pin ngược với chiều quy ước, tức là: $Zn + 2H^+ \rightleftharpoons H_2 + Zn^{2+}$

c) Vì $E^0_{Ag^+/Ag} > E^0_{Zn^{2+}/Zn} \rightarrow$ Cực Ag là catot, cực Zn là anot:



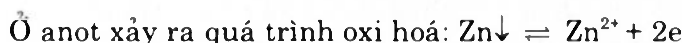
$$Zn \mid Zn^{2+}\ 1\ M \parallel Ag^+\ 1\ M \mid Ag \qquad (3)$$

$Sđđ_3 = E_{pin(3)} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,80 - (-0,76) = 1,56\ V$

Phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động:



Ở catot xảy ra quá trình khử: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow$



Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá: $Zn\downarrow \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$

Phản ứng thực tế xảy ra trong pin khi pin hoạt động:



$$2Ag^+ + Zn\downarrow \rightleftharpoons 2Ag\downarrow + Zn^{2+}$$

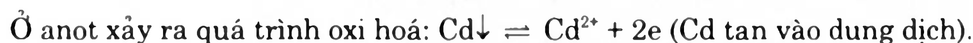
IV.2.10. Cho biết ý nghĩa giá trị thế tiêu chuẩn: $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402\ V$.

Lời giải:

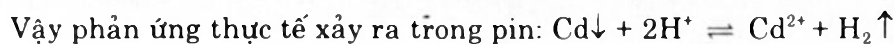
E^0 là thế điện cực tiêu chuẩn của các hệ oxi hoá – khử so với thế tiêu chuẩn của hệ $2H^+/H_2$ (được quy ước bằng 0). $E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402\ V$ nghĩa là thế của điện cực hiđro tiêu chuẩn lớn hơn thế của cực cadimi tiêu chuẩn, do đó dạng oxi hoá (Cd^{2+}) yếu hơn ion H^+ và dạng khử (Cd) mạnh hơn H_2. Nếu ghép hai cực đó thành pin thì electron sẽ chuyển động từ cực cadimi (anot) sang cực hiđro (catot).



Ở catot xảy ra quá trình khử: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow$



Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá: $Cd\downarrow \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$ (Cd tan vào dung dịch).



Vậy phản ứng thực tế xảy ra trong pin: $Cd\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2\uparrow$

IV.2.11. Cho biết sđđ của pin :



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm \mid H^+\ 1\ M \parallel Tl^+\ 1\ M \mid Tl$$

có giá trị bằng –0,336 V (ở 25^0C). Tính thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Tl. Cho biết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và phản ứng quy ước.

Lời giải:

Theo quy ước $E^0_{pin} = E^0_{Tl^+/Tl} - E^0_{2H^+/H_2} = E^0_{Tl^+/Tl} \rightarrow E^0_{Tl^+/Tl} = -0,336\ V$.

Vì $E^0_{pin} = -0,336 < 0 \rightarrow$ cực $2H^+/H_2$ là catot; cực Tl^+/Tl là anot.

Ở catot: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$;

Ở anot: $Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$

Vậy phản ứng xảy ra khi pin hoạt động là:



$$2H^+ + 2Tl \rightleftharpoons H_2\uparrow + 2Tl^+$$

Vì cực hiđro là catot nên phản ứng thực tế xảy ra ngược với phản ứng quy ước: ($2Tl^+ + H_2\uparrow \rightleftharpoons 2Tl + 2H^+$)

IV.2.12. Ở 25°C, sđđ của pin:



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1M\ \|\ Hg^{2+}\ 1\ M|Hg \text{ bằng } +0,85\ V$$

Viết phương trình phản ứng thực tế xảy ra trong pin khi pin làm việc và tính $E^0_{Hg^{2+}/Hg}$.

Lời giải:

$E^0_{pin} > 0$ nên $E^0_{pin} = E^0_{Hg^{2+}/Hg} - E^0_{2H^+/H_2} = 0,85\ V \rightarrow E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,85\ V$

Ở catot (cực thuỷ ngân) xảy ra quá trình khử:



$$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg\downarrow$$

Ở anot (cực hiđro) xảy ra quá trình oxi hoá:



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$$

Vậy phản ứng thực tế xảy ra khi pin làm việc (trong trường hợp này trùng với phản ứng quy ước) như sau:



$$Hg^{2+} + H_2 \rightleftharpoons Hg\downarrow + 2H^+$$

IV.2.13. Ghép 2 cực $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}, H^+$ và $Pt|Sn^{4+}, Sn^{2+}, H^+$ thành pin qua cầu muối KCl, biết hoạt độ của các cấu tử đều bằng 1; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V$, $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,14\ V$. Hãy biểu diễn sơ đồ pin, cho biết cực nào là

anot, catot? Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính E_{pin}.

Lời giải: Vì $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V > E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,14\ V$ nên catot là cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}, anot là cặp Sn^{4+}/Sn^{2+}. Sơ đồ pin:



$$Pt\,|\,Sn^{4+}, Sn^{2+}, H^+; (i) = 1\,M\ ||\ Fe^{3+}, Fe^{2+}, H^+; (i) = 1\,M\,|\,Pt$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn:

$$E^0_{pin} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,771 - 0,14 = 0,63\ V$$

Tại catot xảy ra quá trình khử: $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$

Tại anot xảy ra quá trình oxi hoá: $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$

và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động là: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

IV.2.14. Trong 3 dạng oxi hoá – khử của oxi thì về mặt nhiệt động học, dạng nào kém bền nhất (ở pH = 0)? Giải thích.

Cho: $E^0_{O_2,H^+/H_2O_2} = 0,682\ V$; $E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,776\ V$; $E^0_{O_2,H^+/H_2O} = 1,229\ V$.

Lời giải:

Ta có: $E^0_{O_2,H^+/H_2O_2} = 0,682\ V < E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,776\ V$, do đó trong dung dịch H_2O_2 vừa là dạng oxi hoá mạnh (E_0 lớn), vừa là dạng khử mạnh (E_0 bé) → H_2O_2 sẽ tự oxi hoá – khử:



$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ (quá trình khử)



$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2\uparrow + 2H^+ + 2e$ (quá trình oxi hoá)



$2H_2O_2 \rightleftharpoons O_2\uparrow + 2H_2O$

Vì vậy H_2O_2 là dạng kém bền nhất.

IV.2.15. Từ thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxi hoá – khử của coban hãy đánh giá độ bền của các dạng oxi hoá – khử của coban trong dung dịch axit.

Lời giải:

Vì $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84\ V > E^0_{O_2/H_2O} = 1,23\ V > E^0_{2H^+/H_2} = 0,00\ V > E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,277\ V$,

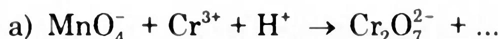
nên các quá trình có thể xảy ra: $4Co^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Co^{2+} + O_2\uparrow + 4H^+$



$$Co\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + H_2\uparrow$$

Như vậy chỉ có Co^{2+} là bền trong dung dịch axit.

IV.2.16. Thiết lập sơ đồ pin để khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng sau:



a) $MnO_4^- + Cr^{3+} + H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + ...$



b) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$



c) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$



d) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$

Viết phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực.

Lời giải:

a) Trong môi trường axit MnO_4^- bị khử về Mn^{2+}, hình thành hai cặp oxi hoá – khử: MnO_4^-/Mn^{2+} và $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

Quá trình khử MnO_4^- về Mn^{2+} xảy ra trên catot:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Quá trình oxi hoá Cr^{3+} lên $Cr_2O_7^{2-}$ xảy ra trên anot:



$$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e$$

Vậy ta có sơ đồ pin:

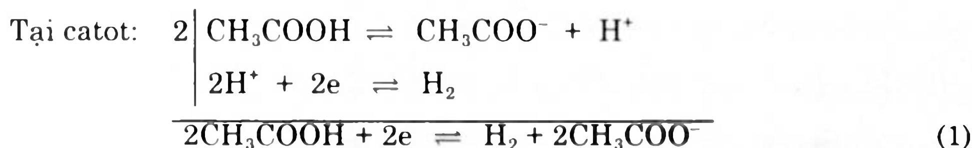


$$(a)\ Pt \mid Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ \parallel MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \mid Pt\ (c)$$

b) Vì các chất tham gia trong phản ứng trên đều là các axit, bazơ → phản ứng xảy ra có kèm theo sự thay đổi nồng độ ion hiđro, vì vậy phải chọn điện cực làm việc thuận nghịch với ion hiđro, có thế được tính theo phương trình:

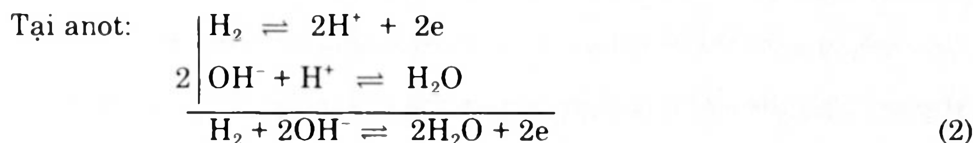
$E_{2H^+/H_2} = \dfrac{0{,}0592}{2} \lg \dfrac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$. Như vậy thế của cả 2 điện cực đều phụ thuộc vào $[H^+]$, do đó điện cực hiđro nhúng trong dung dịch nào (CH_3COOH) có $[H^+]$ lớn hơn sẽ là catot. Vậy ta có sơ đồ pin:


(a) $H_2(Pt), p_{H_2} = 1\,atm | NaOH \parallel CH_3COOH | p_{H_2} = 1\,atm, H_2(Pt)$ (c)


Tại catot: 2 | $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

$2CH_3COOH + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2CH_3COO^-$ (1)


Tại anot: | $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$

2 | $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

$H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e$ (2)

Tổ hợp (1) và (2) ta được: $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$

c) Phản ứng $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$ xảy ra kèm theo sự thay đổi nồng độ ion Ag^+, vì vậy phải chọn điện cực làm việc thuận nghịch với ion Ag^+: $Ag|Ag^+$ và $Ag|AgCl\downarrow, Cl^-$.

Thế của điện cực bạc được tính theo phương trình:


$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg[Ag^+]$. Như vậy điện cực nào có thế dương hơn (tức là có $[Ag^+]$ lớn hơn) sẽ là catot. Vậy ta có sơ đồ pin:

(a) $Ag|AgCl\downarrow, Cl^- \parallel Ag^+ | Ag$ (c)

Ở catot xảy ra quá trình khử: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow$

Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá: $Ag\downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + e$

$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$

d) Tương tự, phản ứng $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$ xảy ra có kèm theo sự thay đổi nồng độ ion Cu^{2+}, do đó phải chọn điện cực kim loại làm việc thuận nghịch với ion Cu^{2+}: $Cu|Cu^{2+}$ và $Cu|Cu(NH_3)_4^{2+}, NH_3$. Điện cực $Cu|Cu^{2+}$ (có $[Cu^{2+}]$ lớn hơn) đóng vai trò là catot; điện cực $Cu|\,Cu(NH_3)_4^{2+}, NH_3$ sẽ là anot:


(a) $Cu|\,Cu(NH_3)_4^{2+}, NH_3 \parallel Cu^{2+}|Cu$ (c)

Ở catot: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu\downarrow$

Ở anot: $Cu\downarrow + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e$

$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

IV.2.17. Cho biết ý nghĩa của các giá trị thế tiêu chuẩn sau:

$E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799\ V$; $\quad E^0_{Co^{2+}/Co} = -0{,}277\ V$;

$E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0{,}126\ V$; $\quad E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = 0{,}564\ V$.

IV.2.18. So sánh đặc tính oxi hoá khử của các dạng oxi hoá và khử của các cặp trong câu (**IV.2.17**). Biểu diễn sơ đồ pin dùng để xác định E^0 của các cặp này.

IV.2.19. Dùng giá trị E^0 của các cặp oxi hoá – khử (tra bảng thế điện cực), hãy xác định chiều phản ứng xảy ra trong các trường hợp sau đây, viết phương trình phản ứng:



a) $MnO_2 \rightarrow MnO_4^- + Mn^{2+}$



b) $MnO_4^- + Br^- \rightarrow MnO_2\downarrow + Br_2$



c) $MnO_2\downarrow + S\downarrow \rightarrow MnO_4^- + S^{2-} + H_2O$



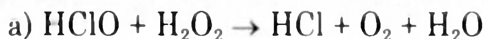
d) $MnO_4^- + Ag\downarrow \rightarrow MnO_4^{2-} + Ag^+$



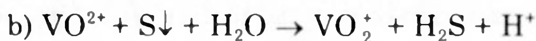
e) $MnO_2\downarrow + H_2O_2 + H^+ \xrightarrow{t^0} Mn^{2+} + O_2\uparrow + H_2O$

Trả lời: a); c); d): chiều nghịch; b); e): chiều thuận.

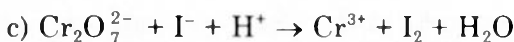
IV.2.20. Dựa vào giá trị thế điện cực tiêu chuẩn, hãy cho biết những trường hợp nào có phản ứng xảy ra theo chiều thuận? Giải thích.



a) $HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl + O_2 + H_2O$



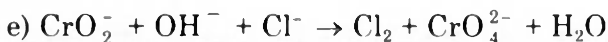
b) $VO^{2+} + S\downarrow + H_2O \rightarrow VO_2^+ + H_2S + H^+$



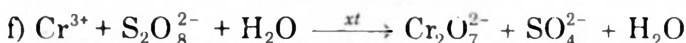
c) $Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$



d) $H_3AsO_4 + I_2 + H^+ \rightarrow H_3AsO_3 + I^- + H_2O$



e) $CrO_2^- + OH^- + Cl^- \rightarrow Cl_2 + CrO_4^{2-} + H_2O$



f) $Cr^{3+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \xrightarrow{xt} Cr_2O_7^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

Trả lời: Trường hợp có phản ứng: a); c); f).

IV.2.21. Hãy cho biết thanh kẽm sẽ tan trong những dung dịch nào dưới đây, giải thích và viết phương trình phản ứng: NaCl; $Cu(NO_3)_2$; $SnCl_2$; $Al(NO_3)_3$; $MgSO_4$.

Trả lời: Zn tan trong $SnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$.

IV.2.22. Hãy biểu diễn sơ đồ pin, tính sức điện động của pin và viết các phương trình phản ứng xảy ra trong pin (khi pin hoạt động) được tạo thành bởi các cặp điện cực sau ở điều kiện chuẩn:

a) Fe^{2+}/ Fe và Pb^{2+}/ Pb

b) Zn^{2+}/ Zn và Sn^{2+}/ Sn

c) Ni^{2+}/ Ni và Cu^{2+}/Cu

d) Cd^{2+}/ Cd và Ag^{+}/ Ag.

Trả lời: a) 0,314 *V*; b) 0,619 *V*; c) 0,57 *V*; d) 1,201 *V*.

IV.2.23. Cho sơ đồ các pin:

a) (a) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ Cu^{2+}\ 1\ M, I^-\ 1\ M$, CuI↓ | Pt (c)

$E_{pin} = 0,86\ V$.

b) (c) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ U^{4+}\ 1\ M, U^{3+}\ 1\ M|$ Pt (a)

$E_{pin} = 0,63\ V$.

Tính thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp Cu^{2+}/ CuI, U^{4+}/ U^{3+}. Cho biết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và phản ứng quy ước.

Trả lời: a) 0,86 *V*; b) –0,63 *V*

IV.2.24. Trong số các pin sau, pin nào có phản ứng thực tế xảy ra ngược với phản ứng quy ước? Viết các phương trình phản ứng.

a) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ I^-\ 1\ M$, AgI| Ag

b) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ H^+\ 1\ M, TiO^{2+}\ 1\ M|$ Ti

c) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ V^{3+}\ 1\ M, V^{2+}\ 1\ M|$ Pt

d) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ H^+\ 1\ M, ClO_4^-\ 1\ M, ClO_3^-\ 1\ M$ | Pt

Cho biết: $E^0_{AgI/Ag} = -0,145\ V; E^0_{TiO^{2+}/Ti} = -0,89\ V$

$E^0_{V^{3+}/V^{2+}} = -0,256\ V; E^0_{ClO_4^-/ClO_3^-} = 1,19\ V$

Trả lời: Pin a); b); c).

IV.2.25. Hãy thiết lập sơ đồ pin nếu phương trình phản ứng quy ước xảy ra trong các pin như sau:


a) $H_2 + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + Cu\downarrow$


b) $VO_2^+ + V^{3+} \rightleftharpoons 2VO^{2+}$


c) $2Hg\downarrow + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+}$


d) $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

Hướng dẫn: Xác định catot và anot dựa vào các cặp oxi hoá – khử tham gia phản ứng.

★**IV.2.26**. Hãy dự đoán các dạng bền nhiệt động của các dạng oxi hoá – khử của mangan trong dung dịch ở pH = 0. Cho biết:

$E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = 0{,}564\ V$; $E^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2} = 2{,}26\ V$; $E^0_{MnO_2/Mn^{3+}} = 0{,}95\ V$;

$E^0_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = 1{,}51\ V$; $E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1{,}18\ V$.

Viết các phương trình phản ứng minh họa.

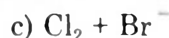
Hướng dẫn: So sánh các giá trị E^0 của các cặp oxi hoá – khử kế tiếp để tìm các dạng có khả năng tự oxi hoá – khử.

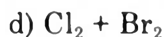
Trả lời: Dạng bền là MnO_4^-; MnO_2 và Mn^{2+}.

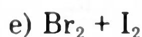
IV.2.27. Dựa vào thế tiêu chuẩn của các cặp $Cl_2/2Cl^-$; $Br_2/2Br^-$; $I_3^-/3I^-$; IO_3^-/I_2; BrO_3^-/Br_2, hãy dự đoán khả năng phản ứng trong các trường hợp sau. Viết phương trình phản ứng (nếu có).


a) $Cl_2 + I^-$


b) $Cl_2 + I_2$


c) $Cl_2 + Br^-$


d) $Cl_2 + Br_2$


e) $Br_2 + I_2$


g) $Br_2 + I^-$

Trả lời: Các phản ứng a); b); c); g) xảy ra.

IV.2.28. Cho pin:


$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ MnO_4^-\ 1\ M,\ Mn^{2+}\ 1\ M,\ H^+\ 1\ M\ \ |\ Pt$

Biết rằng sđđ của pin ở 25^0C là + 1,51 V. Hãy cho biết phản ứng quy ước, phản ứng thực tế xảy ra trong pin và tính $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$.

IV.2.29. Hãy thiết lập sơ đồ pin để khi pin hoạt động xảy ra phản ứng oxi hoá ion Br^- bởi $Cr_2O_7^{2-}$ ở pH = 0.

Hướng dẫn: Xác định các cặp oxi hoá – khử, sau đó xác định catot, anot, từ đó biểu diễn sơ đồ pin.

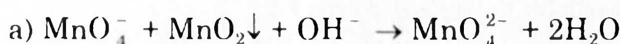
★**IV.2.30.** Thiết lập sơ đồ pin để xác định $E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}$. Xác định catot, anot. Viết phương trình phản ứng quy ước và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. Biết $E^0_{pin} = -0,52\ V$.

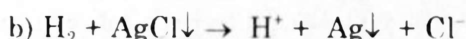
Hướng dẫn: Viết nửa phản ứng tương ứng với cặp $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ để xác định thành phần cấu tử có mặt trong nửa phải của pin và từ giá trị E_{pin} sẽ xác định catot, anot.

★**IV.2.31.** Hãy biểu diễn sơ đồ pin bạc oxit – kẽm sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng: $Zn\downarrow + Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftharpoons 2Ag\downarrow + Zn(OH)_2\downarrow$.

Hướng dẫn: Phản ứng trên được tổ hợp từ 2 nửa phản ứng oxi hoá Zn thành $Zn(OH)_2$ và khử Ag_2O thành Ag. Do đó cực kẽm là anot, còn cực bạc là catot.

★**IV.2.32.** Thiết lập các pin để khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng theo sơ đồ:


a) $MnO_4^- + MnO_2\downarrow + OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O$


b) $H_2 + AgCl\downarrow \rightarrow H^+ + Ag\downarrow + Cl^-$


c) $H_2C_2O_4 + KMnO_4 \rightarrow CO_2 + Mn^{2+}$


d) $CrO_2^- + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-}$

Hướng dẫn: Xác định các cặp oxi hoá – khử. Viết phương trình các nửa phản ứng và từ đó xác định các cực. Ví dụ phản ứng a) bao gồm quá trình khử MnO_4^- thành MnO_4^{2-} và quá trình oxi hoá MnO_2 lên MnO_4^{2-}. Do đó cặp MnO_4^-/MnO_4^{2-} đóng vai trò catot và cặp MnO_4^{2-}/MnO_2 đóng vai trò anot.

★**IV.2.33.** Thiết lập các pin để khi pin làm việc thì phản ứng thực tế xảy ra theo sơ đồ:

a) $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$

b) $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$

c) $Na_2SO_4 + HCl \rightarrow NaCl + NaHSO_4$

d) $NH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$

Cho biết các quá trình xảy ra trên các điện cực.

Hướng dẫn: Vì các chất tham gia trong 4 phản ứng trên đều là các axit, bazơ, do đó các phản ứng xảy ra kèm theo sự thay đổi nồng độ ion hiđro, vì vậy phải chọn điện cực làm việc thuận nghịch với ion H^+. Điện cực nào có thế dương hơn sẽ đóng vai trò catot và ngược lại. Viết phương trình các nửa phản ứng xảy ra tại các điện cực và tổ hợp lại sẽ được phản ứng trong pin.

★**IV.2.34.** Thiết lập các sơ đồ pin để khi pin làm việc thì xảy ra các phản ứng sau:

a) $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$

b) $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2$

c) $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$

d) $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$

Hướng dẫn: Vì các phản ứng xảy ra kèm theo sự thay đổi nồng độ các ion kim loại, vì vậy phải chọn điện cực làm việc thuận nghịch với các ion kim loại tương ứng.

a) cực $Hg|Hg_2^{2+}$ và $Hg|Hg_2Cl_2\downarrow, Cl^-$

b) cực $Hg|Hg^{2+}$ và $Hg|HgI_2, I^-$

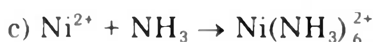
c) cực $Zn|Zn^{2+}$ và $Zn|ZnS\downarrow, S^{2-}$

d) cực $Pb|Pb^{2+}$ và $Pb|PbCrO_4\downarrow, CrO_4^{2-}$.

IV.2.35. Thiết lập các sơ đồ pin để khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng:

a) $Cd^{2+} + CN^- \rightarrow Cd(CN)_4^{2-}$

b) $Zn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow Zn(C_2O_4)_2^{2-}$


c) $Ni^{2+} + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_6^{2+}$


d) $Pb^{2+} + CH_3COO^- \rightarrow Pb(CH_3COO)_2$.

Hướng dẫn: Tương tự chọn các điện cực kim loại


a) $Cd | Cd^{2+}$ và $Cd | Cd(CN)_4^{2-}$; CN^-


b) $Zn | Zn^{2+}$ và $Zn | Zn(C_2O_4)_2^{2-}$; $C_2O_4^{2-}$


c) $Ni | Ni^{2+}$ và $Ni | Ni(NH_3)_6^{2+}$; NH_3


d) $Pb | Pb^{2+}$ và $Pb | Pb(CH_3COO)_2$; CH_3COO^-.

§IV.3. SỰ PHỤ THUỘC THẾ THEO NỒNG ĐỘ. PHƯƠNG TRÌNH NEC (NERNST)

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Đối với nửa phản ứng: aOx + ne $\rightleftharpoons$ bKh, thì phương trình Nec (Nernst) có dạng:

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{(Ox)^a}{(Kh)^b} \quad (\text{ở } 25^0C) \qquad (IV.4)$$

Thay (i) = [i]f_i, ta có:

$$E = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{f^a_{Ox}}{f^b_{Kh}} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b} \qquad (IV.5)$$

$$E^{0'}_{Ox/Kh} = E^0_{Ox/Kh} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{f^a_{Ox}}{f^b_{Kh}} \qquad (IV.6)$$

$E^{0'}_{Ox/Kh}$ gọi là thế tiêu chuẩn thực hay thế tiêu chuẩn điều kiện.

Trong các bài tập có lời giải cũng như bài tập vận dụng, chúng tôi chấp nhận bỏ qua hiệu ứng lực ion và áp dụng đơn giản biểu thức (IV.4) cho mọi trường hợp.

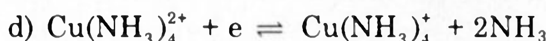
BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

IV.3.1. Viết phương trình liên hệ giữa thế của các cặp oxi hoá – khử với nồng độ các chất (ở 25°C) đối với các nửa phản ứng sau:


a) $Zn\downarrow + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2e$


b) $2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + O_2\uparrow + 4e$


c) $Hg_2Cl_2\downarrow + 2e \rightleftharpoons 2Hg\downarrow + 2Cl^-$


d) $Cu(NH_3)_4^{2+} + e \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^+ + 2NH_3$


e) $FeF_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6F^-$

Lời giải:

a) $E = E^0_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn} + \dfrac{0,0592}{2}\lg\dfrac{[Zn(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4}$

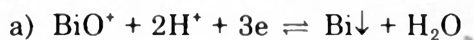
b) $E = E^0_{O_2,H^+/H_2O} + \dfrac{0,0592}{4}\lg([H^+]^4 . p_{O_2})$

c) $E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} + \dfrac{0,0592}{2}\lg\dfrac{1}{[Cl^-]^2} = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - 0,0592\lg[Cl^-]$

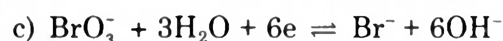
d) $E = E^0_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+} + 0,0592\lg\dfrac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^+].[NH_3]^2}$

e) $E = E^0_{FeF_6^{3-}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\dfrac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{2+}].[F^-]^6}$

VI.3.2. Biểu diễn phương trình Nec đối với các nửa phản ứng sau (ở 25°C):


a) $BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi\downarrow + H_2O$


b) $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$


c) $BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$


d) $Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+} + e$


e) $CuSCN\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + SCN^- + e$

Lời giải:

a) $E = E^0_{BiO^+/Bi} + \frac{0,0592}{3} \lg [BiO^+][H^+]^2$

b) $E = E^0_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3} + \frac{0,0592}{3} \lg \frac{[CrO_4^{2-}]}{[OH^-]^5}$

c) $E = E^0_{BrO_3^-/Br^-} + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[BrO_3^-]}{[Br^-][OH^-]^6}$

d) $E = E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} + 0,0592 \lg \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$

e) $E = E^0_{Cu^{2+}/CuSCN} + 0,0592 \lg [Cu^{2+}][SCN^-]$

IV.3.3. Tính thế của điện cực platin nhúng trong các dung dịch sau:

a) MnO_4^- 0,050 *M* và MnO_4^{2-} 0,030 *M*.

b) TiO^{2+} 0,010 *M* và Ti^{3+} 0,020 *M* ở pH = 4,00.

c) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,10 *M* và Cr^{3+} 0,010 *M* ở pH = 2,00.

Lời giải:

a) $MnO_4^- + 1e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ $\quad E^0 = 0,564\ V$

$$E = E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} + 0,0592 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_4^{2-}]} = 0,564 + 0,0592 \lg \frac{0,05}{0,03} = 0,577 (V)$$

b) $TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ $\quad E^0 = 0,1\ V$

$$E = E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} + 0,0592 \lg \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]} = 0,1 + 0,0592 \lg \frac{0,01.10^{-8}}{0,02} = -0,391\ V$$

c) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad E^0 = 1,33\ V$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$= 1,33 + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{0,1.(10^{-2})^{14}}{(0,01)^2} = 1,083\ V.$$

IV.3.4. Cho pin:



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm | H^+\ 1\ M\ ||\ MnO_4^-\ 1\ M,\ Mn^{2+}\ 1\ M,\ H^+\ 1\ M\ | Pt$$

Biết rằng sđđ của pin ở 25°C là 1,5 V.

a) Hãy cho biết phản ứng quy ước, phản ứng thực tế xảy ra trong pin và $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$.

b) Sức điện động của pin thay đổi ra sao (xét ảnh hưởng định tính), nếu:

– Thêm ít $NaHCO_3$ vào nửa trái của pin?

– Thêm ít $FeSO_4$ vào nửa phải của pin?

– Thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin?

Lời giải:

a) Vì Sđđ = E_{pin} = +1,51 V > 0, cực Pt (bên phải) là catot, cực hiđro (bên trái) là anot, do đó phản ứng thực tế xảy ra trong pin sẽ trùng với phản ứng quy ước.



Ở catot xảy ra quá trình khử: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$



Ở anot xảy ra quá trình oxi hoá: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$



Phản ứng thực tế xảy ra: $2MnO_4^- + 5H_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O$

Vì đây là pin tiêu chuẩn, nên theo quy ước:

$$E^0_{pin} = E^0_+ - E^0_- = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^0_{2H^+/H_2} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$$

Vậy $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{pin} = 1{,}51\ (V)$

b) Khi thêm các chất vào nửa phải hoặc nửa trái của pin thì lúc đó pin không còn là pin tiêu chuẩn nữa.

– Nếu thêm ít $NaHCO_3$ vào nửa trái của pin sẽ xảy ra phản ứng:



$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

làm $[H^+]$ giảm, $E_{2H^+/H_2} = \dfrac{0{,}0592}{2} \lg \dfrac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$ giảm,

do đó $E_{pin} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E_{2H^+/H_2}$ sẽ tăng.

– Tương tự, thêm ít $FeSO_4$ vào nửa phải của pin thì :



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Ngoài ra $SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_4^-$, làm cho $[MnO_4^-]$ và $[H^+]$ giảm; $[Mn^{2+}]$ tăng, $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ giảm, do đó sđđ của pin giảm.

– Nếu thêm ít CH_3COONa vào nửa phải của pin:



$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH.$$

Do đó $[H^+]$ giảm, $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ giảm, như vậy sđđ của pin sẽ giảm.

IV.3.5. Tính nồng độ ban đầu của HSO_4^-, biết rằng khi đo sđđ của pin:



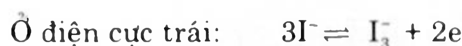
$$Pt \mid I^- \; 0,1\,M; I_3^- \; 0,02\,M \parallel MnO_4^- \; 0,05\,M, Mn^{2+} \; 0,01\,M, HSO_4^- \; C\,M \mid Pt$$

ở 25^0C được giá trị 0,824 V. Cho $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51\,V$ và $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0,5355\,V$.

Lời giải:



Ở điện cực phải: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$



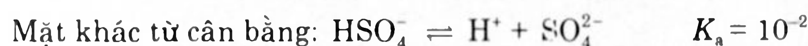
Ở điện cực trái: $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e$

$$E_{phải} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,0592}{5}\lg\frac{0,05[H^+]^8}{0,01}$$

$$E_{trái} = E^0_{I_3^-/3I^-} + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} = 0,5355 + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{0,02}{(0,1)^3} = 0,574$$

Sđđ = $E_{phải} - E_{trái}$ hay $0,824 = 1,51 + \frac{0,0592}{5}\lg(5[H^+]^8) - 0,574$

$\rightarrow h = [H^+] = 0,054\,M$



Mặt khác từ cân bằng: $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ $\qquad K_a = 10^{-2}$

$[\;]$ $\quad C - h \quad h \quad h$

$$\rightarrow \frac{h^2}{C-h} = K_a \rightarrow \frac{h^2}{K_a} + h = C$$

Thay giá trị h = 0,054 và K_a = $1{,}0.10^{-2}$, tính được $C_{HSO_4^-}$ = 0,346 M.

IV.3.6.

a) Định nghĩa thế điều kiện. Lập biểu thức thế điều kiện đối với cặp Ox/Kh:



$$Ox + ne + mH^+ \rightleftharpoons Kh + pH_2O.$$

b) Xét sự phụ thuộc của thế điều kiện vào pH của cặp $H_3AsO_4/HAsO_2$.

c) Chứng minh rằng ở pH = 0 (môi trường axit mạnh), I_2 không oxi hoá được $HAsO_2$.

Cho biết $E^0_{H_3AsO_4/HAsO_2}$ = 0,56V; H_3AsO_4 có pK_{ai} = 2,19; 6,94 và 11,50.

Lời giải:

a) Cũng như các hằng số điều kiện khác, thế điều kiện đo được ở điều kiện xác định về các yếu tố phụ, ví dụ pH, nồng độ chất tạo phức phụ, lực ion, v.v...

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{n}\lg\frac{(Ox)}{(Kh)} + \frac{0{,}0592}{n}\lg(H^+)^m = E' + \frac{0{,}0592}{n}\lg\frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Thế điều kiện $E' = E^0 + \frac{0{,}0592}{n}\lg\frac{f_{Ox}}{f_{Kh}} - \frac{0{,}0592m}{n}pH$



b) $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + H_2O$ $\qquad E_1^0 = 0{,}56\,V$

Cách 1: $E_{H_3AsO_4/HAsO_2} = E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}0592}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]} - 0{,}0592pH$

Mặt khác: $E_1 = E_1' + \frac{0{,}0592}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]}$

$$\rightarrow E_1' = E_1^0 - 0{,}0592pH = 0{,}56 - 0{,}0592pH$$

Cách 2: $E_1' = E_1$ khi $\frac{[H_3AsO_4]}{[HAsO_2]} = 1 \rightarrow E_1' = E_1^0 - 0{,}0592.pH$

c) Ở pH = 0, $E'_{H_3AsO_4/HAsO_2} = E'_1 = E^0_1 - 0,0592pH = 0,56\ V$

$E'_{H_3AsO_4/HAsO_2} \approx E^0_{I_3^-/I^-} = 0,5355\ V$, vì vậy I_3^- không oxi hoá được $HAsO_2$.

IV.3.7. Co^{2+} có tính khử rất yếu, rất khó oxi hoá thành Co^{3+} trong môi trường axit (trừ khi điện phân), nhưng khi có mặt NH_3 dư thì Co^{2+} dễ dàng bị oxi hoá bởi H_2O_2. Hãy giải thích.

Lời giải:

Trong môi trường axit, ion Co^{3+} là chất oxi hoá rất mạnh

$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$ có $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84V$ vì vậy trong dung dịch nước Co^{3+} không bền, oxi hoá nước tạo thành Co^{2+} và O_2.

Khi có mặt lượng dư NH_3, Co^{2+} và Co^{3+} đều tạo phức amin, hình thành cặp oxi hoá–khử mới: $Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}$. Do phức của Co^{3+} bền hơn, nên thế của cặp Co^{3+}/Co^{2+} giảm xuống nhiều, tính khử của Co^{2+} tăng lên và dễ bị oxi hoá thành Co (III). Thế tiêu chuẩn của cặp $Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}$ được tính như sau:



$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$$

$$E = E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

$$E = E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} + 0,0592\lg\frac{\beta_{III}.[Co^{3+}]}{\beta_{II}.[Co^{2+}]}$$

Mặt khác: $E = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,0592\lg\dfrac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$

$$\rightarrow E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} - 0,0592.\lg\frac{\beta_{III}}{\beta_{II}}$$

$$E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = 1,84 - 0,0592.(35,16 - 4,39) = 0,018\ V$$

★ Hoặc có thể tính theo sự tổ hợp cân bằng như sau:


$$Co(NH_3)_6^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3 \qquad \beta_{III}^{-1} = 10^{-35,16}$$

$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad K_1 = 10^{1,84/0,0592}$$

$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \beta_{II} = 10^{4,39}$$

$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad K_2 = 10^{E_2^0/0,0592}$$

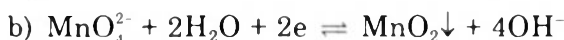
$K_2 = K_1 . \beta_{III}^{-1} . \beta_{II} \rightarrow E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = E_2^0 = 0,018\ V.$

$E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}} = 0,018V < E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1,77\ V$, nghĩa là trong môi trường NH_3 dư H_2O_2 dễ dàng oxi hoá được Co (II), hay nói một cách chính xác $Co(NH_3)_6^{2+}$ dễ dàng bị oxi hoá bởi H_2O_2 để chuyển thành $Co(NH_3)_6^{3+}$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

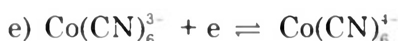
IV.3.8. Viết phương trình liên hệ giữa thế *E* với nồng độ đối với các nửa phản ứng oxi hoá–khử sau:


a) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$.


b) $MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4OH^-$

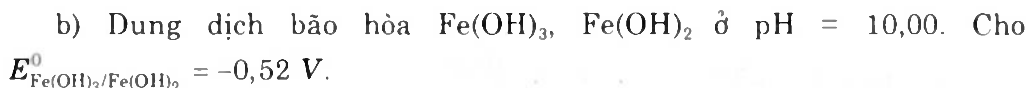

c) $Fe(OH)_3\downarrow + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2\downarrow + OH^-$


d) $CrO_2^- + 4OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e$


e) $Co(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Co(CN)_6^{4-}$

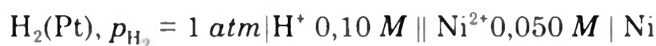
IV.3.9. Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch:


a) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,010 *M*; Cr^{3+} 0,10 *M* ở pH = 2,00.


b) Dung dịch bão hòa $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ở pH = 10,00. Cho $E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = -0,52\ V$.

Trả lời: a) 1,054 *V*; b) –0,283 *V*.

IV.3.10. Tính thế điện cực tiêu chuẩn của cặp Ni^{2+}/Ni, biết rằng ở 25^0C, sức điện động của pin:


$$H_2(Pt), p_{H_2} = 1\ atm | H^+\ 0,10\ M \| Ni^{2+} 0,050\ M | Ni$$

đo được là –0,212 *V*. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin làm việc.

Trả lời: –0,233 *V*.

IV.3.11. Hãy xác định điện cực catot, anot và biểu diễn sơ đồ pin khi ghép:

a) Điện cực platin nhúng trong dung dịch gồm KI 0,150 *M*, KI_3 0,030 *M* với điện cực cadimi nhúng trong dung dịch $Cd(NO_3)_2$ 0,10 *M*.

b) Điện cực platin mạ Pt nhúng trong dung dịch HCl 0,0020 *M* được bão hòa bằng khí hiđro ở áp suất 1 *atm* với điện cực thủy ngân nhúng trong dung dịch $Hg(NO_3)_2$ 0,0010 *M*; HCl 1 *M*.

Trả lời: a) Điện cực cadimi là anot; b) Điện cực thủy ngân là catot.

IV.3.12. Hãy tính sđđ của các pin sau đây:

a) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1$ *atm*$|H^+$, pH = 3,00 || H^+, pH = 0 | $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1$ *atm*

b) $H_2(Pt)$, $p_{H_2} = 1$ *atm*$|H^+$, pH = 0 || Cu^{2+} 0,010 *M*; H^+ 0,10 *M* | Cu

c) Điện cực $Pt|Fe^{3+}$ 0,10 *M*; Fe^{2+} 0,02 *M*; H^+ 1 *M* ghép với điện cực hiđro ($p_{H_2} = 1$ *atm*) nhúng trong dung dịch CH_3COOH 0,10 *M*.

Viết các phương trình phản ứng qui ước và các phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Các giá trị E^0 của các cặp oxi hoá – khử cho trong bảng.

Trả lời: a) $E_{pin} = 0,178\ V$; b) $E_{pin} = 0,278\ V$; c) $E_{pin} = 0,982\ V$.

IV.3.13. a) Viết sơ đồ pin được ghép bởi hai cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} và Sn^{4+}/Sn^{2+} ở điều kiện chuẩn (pH = 0). Tính *sđđ* của pin.

Cho biết: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77\ V$; $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,14\ V$.

b) Nếu thêm ít KSCN vào dung dịch phía catot của pin thì *sđđ* của pin sẽ tăng hay giảm, tại sao?

c) Nếu thêm vài giọt I_2 vào dung dịch phía anot của pin thì *sđđ* của pin sẽ thay đổi ra sao? Giải thích?

Trả lời: a) $E^0_{pin} = 0,63\ V$; b) *Sđđ* giảm; c) *Sđđ* giảm.

IV.3.14. Cho pin: Fe | Fe^{2+} 1 *M* || Cd^{2+} 1 *M* | Cd.

a) Viết phương trình phản ứng khi pin làm việc. Cho biết chiều dòng điện và chiều chuyển dịch của các phần tử tích điện.

b) Cho biết hiện tượng xảy ra nếu tăng nồng độ của Fe^{2+} lên 2 *M* và giảm nồng độ của Cd^{2+} xuống còn 0,010 *M*.

Trả lời: a) Dòng điện đi từ cực Cd đến cực Fe; b) Dòng điện đi ngược lại.

IV.3.15. Cho pin Co | Co^{2+} 1 *M* || Ni^{2+} 1 *M* |Ni.

Sức điện động của pin sẽ thay đổi thế nào, nếu thêm ít NH_3 vào:

a) nửa trái của pin; b) nửa phải của pin; c) thêm lượng NH_3 dư và như nhau vào cả 2 nửa pin giả thiết chỉ tạo một phức có số phối trí cực đại). Cho $\lg\beta_{Co(NH_3)_6^{2+}} = 35,16$; $\lg\beta_{Ni(NH_3)_6^{2+}} = 8,01$.

Trả lời: a) E_{pin} tăng; b) E_{pin} giảm; c) E_{pin} tăng.

IV.3.16. Cho pin được ghép bởi 2 cực Ag|AgCl|HCl 0,020 *M* và Pt|Fe^{3+} 0,10 *M*; Fe^{2+}0,050 *M*; H^+ 1 *M*.

Viết sơ đồ pin. Xét ảnh hưởng (định tính) tới *sđđ* của pin, nếu:

a) Thêm 50 *ml* $HClO_4$ 1 *M* vào dung dịch catot.

b) Thêm nhiều muối Fe^{2+} vào dung dịch catot.

c) Thêm ít $KMnO_4$ vào dung dịch catot.

d) Thêm ít NaOH vào dung dịch anot.

e) Thêm nhiều NaCl vào vào dung dịch anot.

g) Thêm 10 *ml* nước vào vào dung dịch catot.

Trả lời: a) E_{pin} không đổi; b) E_{pin} giảm; c) E_{pin} tăng;

d) E_{pin} không đổi; e) E_{pin} tăng; g) E_{pin} không đổi.

IV.3.17. Tính *sđđ* của pin ở 25°C được ghép bởi 2 cực:

Pt|I^- 0,20 *M*; I_3^- 0,10 *M* và Pt| $Cr_2O_7^{2-}$ 0,01 *M*; Cr^{3+} 0,05 *M*; H^+ 0,1 *M*

Thiết lập sơ đồ pin và viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin làm việc.

Trả lời: E_{pin} = 0,63 V.

IV.3.18. Tính nồng độ của dung dịch Cd^{2+} nếu sđđ của pin được ghép bởi cực Pt |Fe^{3+} 0,1 *M*; Fe^{2+} 0,04 *M*; H^+ 1 *M* với điện cực Cd | Cd^{2+} *C M* ở 25°C bằng 1,234 *V*.

Hãy cho biết catot, anot. Viết phương trình phản ứng khi pin làm việc.

Trả lời: *C* = 0,056 *M*.

★**IV. 3.19.** Tính thế của điện cực platin nhúng trong các dung dịch sau:

a) V^{3+} 0,20 *M*, VO^{2+} 0,10 *M*, pH = 9,00.

b) VO^{2+} 0,050 *M*, VO_2^+ 0,10 *M*, HCl 0,010 *M*.

c) MnO_4^- 0,10 *M*, Mn^{2+} 0,050 *M*, H_2SO_4 0,10 *M*.

d) $S_2O_3^{2-}$ 0,050 *M*, $S_4O_6^{2-}$ 0,070 *M*.

Hướng dẫn:

a) Để tính chính xác, cần đánh giá quá trình tự oxi hoá–khử của VO^{2+} và V^{3+} theo các phản ứng sau:



$2VO^{2+} \rightleftharpoons VO_2^+ + V^{3+}$ $\quad K = 10^{-10,8}$ rất nhỏ $\rightarrow [VO^{2+}] = C_{VO^{2+}}$



$2V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+$ $\quad K' = 10^{-10,39}$ rất nhỏ $\rightarrow [V^{3+}] = C_{V^{3+}}$

b) Tương tự.

c) Tính $[H^+]$ từ dung dịch H_2SO_4.

Trả lời: a) –0,724 *V*; b) 0,781 *V*; c) 1,42 *V*; d) 0,123 *V*.

IV.3.20. Hãy biểu diễn sơ đồ pin được dùng để xác định thế của các cặp trong câu **IV.3.19**. Viết phương trình phản ứng xảy ra theo quy ước và phản ứng thực tế khi pin hoạt động.

IV.3.21. Nếu ghép:

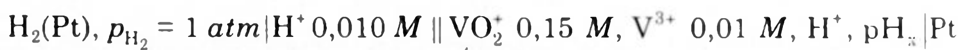
a) Nửa pin **IV.3.19 a** với nửa pin **IV.3.19 d**.

b) Nửa pin **IV.3.19 b** với nửa pin **IV.3.19 c**.

thì những cực nào là anot, cực nào là catot? Tính sức điện động của pin và viết các phương trình phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động.

Trả lời: a) E_{pin} = 0,847 *V*; b) 0,639 *V*.

★**IV. 3.22.** Tính pH_x, biết rằng *sđđ* của pin:



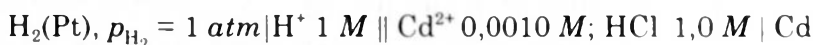
$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 0{,}010\ M\ ||\ VO_2^+\ 0{,}15\ M,\ V^{3+}\ 0{,}01\ M,\ H^+,\ pH_x|Pt$$

đo được ở 25^0C là 0,638 V. Cho $E^0_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}00\ V$.

Hướng dẫn: Xét tương tác hoá học giữa VO_2^+ và V^{3+}, từ đó tính $E_{phải}$ theo cặp VO_2^+/VO^{2+}.

Trả lời: $pH_x = 4{,}48$.

★**IV. 3.23.** Tính *sđđ* của pin (ở 25^0C) sau đây:



$$H_2(Pt),\ p_{H_2} = 1\ atm|H^+\ 1\ M\ ||\ Cd^{2+}\ 0{,}0010\ M;\ HCl\ 1{,}0\ M\ |\ Cd$$

Cho biết catot, anot. Viết phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động.

Hướng dẫn: Ion Cd^{2+} tạo phức với ion Cl^-.

Vì $C_{Cl^-} = 1\,M >> C_{Cd^{2+}} = 0{,}0010\,M$, có thể coi $[Cl^-] \approx C_{Cl^-}$ khi tính $[Cd^{2+}]$ (môi trường axit nên sự tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} không đáng kể).

Trả lời: $E_{pin} = 0{,}574\ V$; Cực hiđro là catot, cực cadimi là anot.

★**IV.3.24.** Tính hằng số phân li axit của axit HA, biết rằng khi đo *sđđ* của pin:



$$Pt|TiO^{2+}\ 0{,}050\,M, Ti^{3+}\ 0{,}050\,M, HA\ 0{,}1\,M\,||KCl\ \ 0{,}10\,M\,|Hg_2Cl_2|Hg \text{ ở } 25^0C$$

được giá trị 0,530 V. Cho $E_{Hg_2Cl_2/2Hg} = E_{Cal(0,1M)} = 0{,}334\ V$ và $E^0_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = 0{,}1\ V$.

Hướng dẫn:

$$E_{pin} = E_{Hg_2Cl_2/2Hg} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} \rightarrow E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = E_{Hg_2Cl_2/2Hg} - E_{pin}.$$

Thiết lập phương trình liên hệ giữa $E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}$ và $[H^+]$, từ đó tính được $[H^+]$. Kết hợp với ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng phân li của axit HA:



$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, sẽ tính được hằng số cân bằng K_a.

Trả lời: $K_a \approx 1{,}0.10^{-4}$.

IV.3.25. Tính thế của điện cực bạc nhúng trong các dung dịch sau:

a) Dung dịch $AgNO_3$ 0,010 *M* và NH_3 1,0 *M*.

b) Dung dịch $AgNO_3$ 0,020 *M* và $Na_2S_2O_3$ 1,04 *M*.

c) Nếu ghép lần lượt các nửa pin trên với điện cực calomen bão hòa ($E_{Hg_2Cl_2/2Hg}$ = 0,244 *V*) thì cực nào là catot, cực nào là anot? Hãy biểu diễn sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng tự diễn biến và tính *sđđ* của từng pin.

Hướng dẫn: Xét tương tác hoá học, xác định nồng độ các cấu tử trong dung dịch, tính $E^0_{Ag(NH_3)_2^+/Ag}$, $E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag}$, từ đó tính thế của điện cực bạc. Hoặc cũng có thể tính thế của điện cực bạc theo $E^0_{Ag^+/Ag}$.

Trả lời: a) E = 0,253 *V*;   b) E = –0,098 *V*;

c) $E_{pin(a)}$ = 0,009 *V*; $E_{pin(b)}$ = 0,342 *V*.

IV.3.26. Tính sức điện động của pin được tạo thành bởi điện cực platin nhúng trong dung dịch Ce^{3+} 0,050 *M*, Ce^{4+} 0,10 *M*, H_2SO_4 1,0 *M* và điện cực calomen bão hoà.

Viết các phương trình phản ứng thực tế xảy ra khi pin hoạt động và viết sơ đồ pin. Cho $E_{Calomen}$ = 0,244 *V*.

Trả lời: E_{pin} = 1,214 *V*.

IV.3.27. Thiết lập sự phụ thuộc thế theo pH của các cặp:

a) $Fe(OH)_3\downarrow$ / $Fe(OH)_2\downarrow$ (E^0 = –0,526 *V*)

b) MnO_4^-, H^+/Mn^{2+} (E^0 = 1,51 *V*)

c) ClO_3^-, Cl^-/H^+ (E^0 = 1,45 *V*)

Hoạt độ các chất oxi hoá – khử được coi bằng 1.

Trả lời: a) E = 0,303 – 0,0592pH; b) $E = E^0$ – 0,0947pH;

c) $E = E^0$ – 0,0592pH.

IV.3.28. Thiết lập sự thuộc E – pH của các cặp:

a) O_2, H^+/H_2O

b) O_2, H^+/H_2O_2

c) H_2O_2, H^+/H_2O.

Trả lời: a) $E = 1,229 - 0,0592pH$ ($p_{O_2} = 1\ atm$)

b) $E = 0,682 - 0,0592pH$;

c) $E = 1,776 - 0,0592pH$.

IV.3.29. Giải thích sự phụ thuộc E – pH của các cặp:

a) S/H_2S

b) Fe^{3+}/Fe^{2+}

c) Cu^{2+}/Cu.

Trả lời:

a) Ở khu vực pH < 7: $E = E^0_{S/H_2S} - \frac{0,0592}{2}\lg[H_2S] - 0,0592pH$

Ở khu vực 7 < pH < 13: $E = E^0_{S/HS^-} - \frac{0,0592}{2}\lg[HS^-] - \frac{0,0592}{2}pH$

Ở khu vực pH > 13: $E = E^0_{S/S^{2-}}$ ít phụ thuộc vào pH.

b) pH << 2,17, E ít phụ thuộc pH

pH tăng lên sẽ xuất hiện cặp $FeOH^{2+}/Fe^{2+}$, E phụ thuộc pH

pH tăng lên nữa sẽ xuất hiện cặp $Fe(OH)_3/FeOH^+$; $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ thế phụ thuộc pH.

c) Môi trường axit thế không phụ thuộc pH; khi pH tăng thế giảm vì xuất hiện các cặp $CuOH^+/Cu$; $Cu(OH)_2/Cu$ và E phụ thuộc pH.

IV.3.30. Tính thế điều kiện của cặp $CoOH^{2+}/Co^{2+}$ ở pH = 3,00.

Cho $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84\ V$; $\lg{}^*\beta_{III} = \lg{}^*\beta_{CoOH^{2+}} = -1,78$;

$\lg{}^*\beta_{II} = \lg{}^*\beta_{CoOH^+} = -11,20$.

Trả lời: $E'_{CoOH^{2+}/Co^{2+}} = 1,768\ V$.

★**IV.3.31**. Hãy giải thích vì sao $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799\ V > E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = 0,358\ V$ nhưng $Fe(CN)_6^{3-}$ vẫn oxi hoá được Ag kim loại. Biết rằng: $K_{S(Ag_4Fe(CN)_6)} = 10^{-40,82}$.

Trả lời: Do $E^0_{Ag_4Fe(CN)_6/Ag} = 0,197\ V < E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = 0,358\ V$.

★**IV.3.32**. Thiết lập khu vực pH sao cho $K_2Cr_2O_7$ có thể oxi hoá được hơn 80% Br^- và ít hơn 2% Cl^- từ hỗn hợp KBr 0,010 *M* và KCl 1,0 *M*.

Cho: $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36\ V$; $E^0_{Br_{2(l)}/2Br^-} = 1,065\ V$; $E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V$;

$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33\ V$. Độ tan của Br_2 trong nước là 0,22 *M*.

Trả lời: 0,2 < pH < 1,14.

§IV.4. HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

– Đối với từng phản ứng oxi hoá – khử thuận nghịch, ở 25°C ta có:

$$n_2 \Big|\ Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Kh_1 \qquad K_1 = 10^{n_1E_1^0/0,0592}$$

$$n_1 \Big|\ Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-n_2E_2^0/0,0592}$$

$$n_2Ox_1 + n_1Kh_2 \rightleftharpoons n_2Kh_1 + n_1Ox_2 \qquad K = K_1.K_2^{-1} = 10^{n_1n_2(E_1^0-E_2^0)/0,0592}$$

Hoặc $K = 10^{n_1n_2\Delta E^0/0,0592}$, trong đó ΔE^0 là hiệu của E_1^0 của cặp tương ứng với chất oxi hoá tham gia phản ứng, E_2^0 của cặp tương ứng với chất khử, n_1, n_2 là số electron trao đổi của các quá trình khử và quá trình oxi hoá tương ứng; n_1n_2 là tổng số electron tham gia phản ứng.

– Biết E^0 của các cặp oxi hoá – khử có thể tính hằng số cân bằng của các nửa phản ứng tương ứng và ngược lại:

$$K = 10^{nE^0_{Ox/Kh}/0,0592}\ ;\quad E^0_{Ox/Kh} = \frac{0,0592\lg K}{n}$$

– Để tính E^0 của một cặp oxi hoá – khử bất kì, cần thực hiện theo các bước:

• Viết phương trình nửa phản ứng của cặp oxi hoá – khử nghiên cứu.

• Tổ hợp các nửa phản ứng riêng lẻ sao cho thu được cân bằng của nửa phản ứng cần xét.

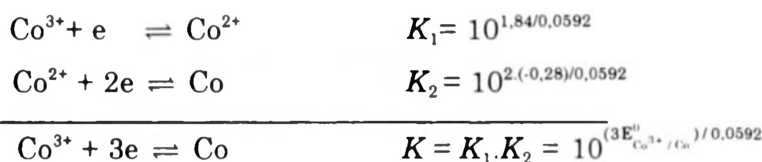
• Tính K và từ đó tính E^0.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

IV.4.1. Cho $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84\ V$; $E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,28\ V$. Tính $E^0_{Co^{3+}/Co}$.

Lời giải:

Tổ hợp cân bằng xuất phát từ trạng thái đầu là Co^{3+} để có trạng thái cuối là Co:



$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad K_1 = 10^{1,84/0,0592}$$

$$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co \qquad K_2 = 10^{2.(-0,28)/0,0592}$$

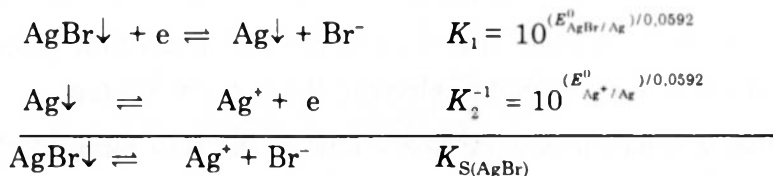
$$Co^{3+} + 3e \rightleftharpoons Co \qquad K = K_1.K_2 = 10^{(3E^0_{Co^{3+}/Co})/0,0592}$$

Vậy $10^{(3E^0_{Co^{3+}/Co})/0,0592} = 10^{(1,84-0,56)/0,0592} \rightarrow E^0_{Co^{3+}/Co} = 0,427\ V$.

IV.4.2. Cho $E^0_{AgBr/Ag} = 0,073\ V$; $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799\ V$. Tính $K_{S(AgBr)}$.

Lời giải:

Tổ hợp cân bằng xuất phát từ trạng thái đầu là AgBr để có trạng thái cuối là Ag^+ và Br^-:



$$AgBr\downarrow + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + Br^- \qquad K_1 = 10^{(E^0_{AgBr/Ag})/0,0592}$$

$$Ag\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad K_2^{-1} = 10^{(E^0_{Ag^+/Ag})/0,0592}$$

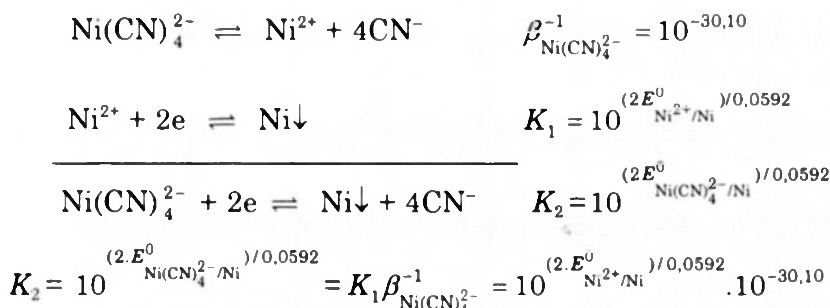
$$AgBr\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_{S(AgBr)}$$

Vậy $K_{S(AgBr)} = K_1.K_2^{-1} = 10^{(E^0_{AgBr/Ag} - E^0_{Ag^+/Ag})/0,0592} = 10^{(0,073-0,799)/0,0592} = 10^{-12,26}$

IV.4.3. Cho $\lg \beta_{Ni(CN)_4^{2-}} = 30,10$; $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,233\ V$. Tính $E^0_{Ni(CN)_4^{2-}/Ni}$.

Lời giải:

Tổ hợp cân bằng xuất phát từ trạng thái đầu là $Ni(CN)_4^{2-}$ để có trạng thái cuối là Ni và CN^-:



$$Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^- \qquad \beta^{-1}_{Ni(CN)_4^{2-}} = 10^{-30,10}$$

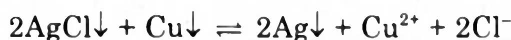
$$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni\downarrow \qquad K_1 = 10^{(2E^0_{Ni^{2+}/Ni})/0,0592}$$

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Ni\downarrow + 4CN^- \qquad K_2 = 10^{(2E^0_{Ni(CN)_4^{2-}/Ni})/0,0592}$$

$$K_2 = 10^{(2.E^0_{Ni(CN)_4^{2-}/Ni})/0,0592} = K_1\beta^{-1}_{Ni(CN)_4^{2-}} = 10^{(2.E^0_{Ni^{2+}/Ni})/0,0592}.10^{-30,10}$$

Vậy: $E^0_{NiCN_4^{2-}/Ni} = -1,12\ V$.

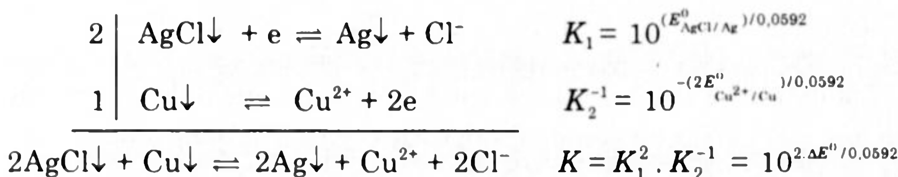
IV.4.4. Tính hằng số cân bằng đối với phản ứng sau:



$$2AgCl\downarrow + Cu\downarrow \rightleftharpoons 2Ag\downarrow + Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Cho: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799\ V$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V$; $K_{S(AgCl)} = 10^{-10}$

Lời giải:

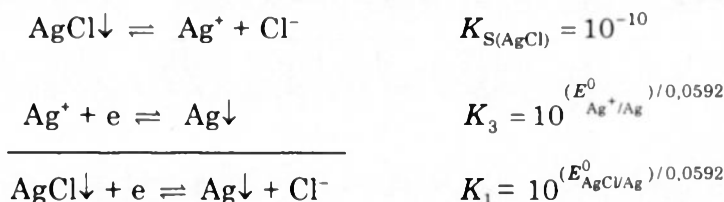


$$2 \mid AgCl\downarrow + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + Cl^- \qquad K_1 = 10^{(E^0_{AgCl/Ag})/0,0592}$$

$$1 \mid Cu\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-(2E^0_{Cu^{2+}/Cu})/0,0592}$$

$$2AgCl\downarrow + Cu\downarrow \rightleftharpoons 2Ag\downarrow + Cu^{2+} + 2Cl^- \qquad K = K_1^2 . K_2^{-1} = 10^{2.\Delta E^0/0,0592}$$

trong đó $\Delta E^0 = E^0_{AgCl/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu}$ và $E^0_{AgCl/Ag}$ được tính từ sự tổ hợp các cân bằng sau:



$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{S(AgCl)} = 10^{-10}$$

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\downarrow \qquad K_3 = 10^{(E^0_{Ag^+/Ag})/0,0592}$$

$$AgCl\downarrow + e \rightleftharpoons Ag\downarrow + Cl^- \qquad K_1 = 10^{(E^0_{AgCl/Ag})/0,0592}$$

Với $K_1 = K_3.K_{S(AgCl)} \rightarrow E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0,0592.10 = 0,207\ V$

Vậy $K = 10^{2.(0,207 - 0,337)/0,0592} = 10^{-4,39}$.

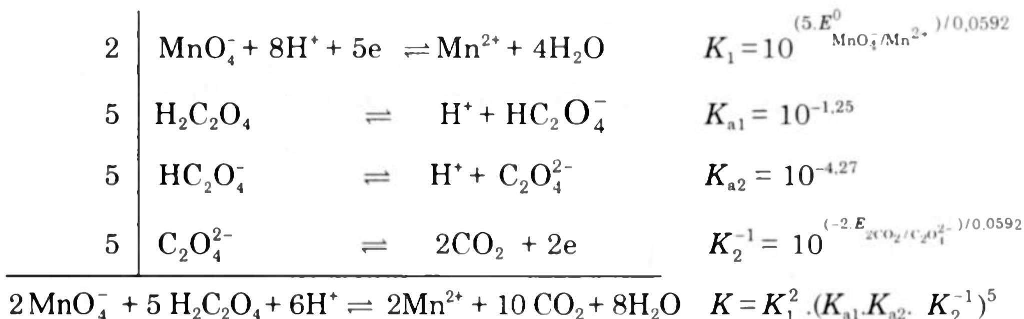
IV.4.5. Đánh giá khả năng phản ứng oxi hoá $H_2C_2O_4$ bởi $KMnO_4$ trong môi trường axit.

Cho: $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51\ V$; $E^0_{2CO_2/C_2O_4^{2-}} = -0,653\ V$

Đối với $H_2C_2O_4$: $K_{a1} = 10^{-1,25}$; $K_{a2} = 10^{-4,27}$.

Lời giải:

Các quá trình xảy ra :



$$
\begin{array}{c|lll}
2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O & & K_1 = 10^{(5.E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}})/0,0592} \\
5 & H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- & & K_{a1} = 10^{-1,25} \\
5 & HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-} & & K_{a2} = 10^{-4,27} \\
5 & C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e & & K_2^{-1} = 10^{(-2.E_{2CO_2/C_2O_4^{2-}})/0,0592}
\end{array}
$$

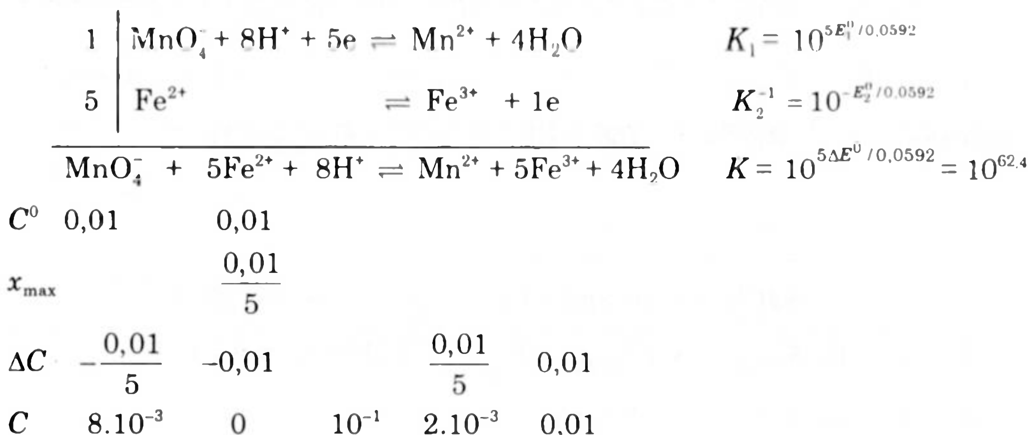
$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad K = K_1^2.(K_{a1}.K_{a2}.\ K_2^{-1})^5$$

Vậy $K = 10^{10(1,51+0,653)/0,0592}(10^{-1,25-4,27})^5 = 10^{338}$ là vô cùng lớn, thực tế phản ứng xảy ra hoàn toàn.

IV.4.6. Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch gồm $KMnO_4$ 0,010 M và $FeSO_4$ 0,010 M ở pH = 1,00.

Cho $E_1^0 = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51\ V$; $E_2^0 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V$.

Lời giải: Môi trường axit nên quá trình tạo phức hiđroxo của các ion kim loại có thể bỏ qua. Trong dung dịch xảy ra cân bằng sau:



$$
\begin{array}{c|lll}
1 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O & & K_1 = 10^{5E_1^0/0,0592} \\
5 & Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e & & K_2^{-1} = 10^{-E_2^0/0,0592}
\end{array}
$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad K = 10^{5\Delta E^0/0,0592} = 10^{62,4}$$

	MnO_4^-	$5Fe^{2+}$	$8H^+$	Mn^{2+}	$5Fe^{3+}$
C^0	0,01	0,01			
x_{max}		$\frac{0,01}{5}$			
ΔC	$-\frac{0,01}{5}$	−0,01		$\frac{0,01}{5}$	0,01
C	8.10^{-3}	0	10^{-1}	2.10^{-3}	0,01

TPGH của hệ: MnO_4^- $8{,}0.10^{-3}\ M$; Mn^{2+} $2{,}0.10^{-3}\ M$; Fe^{3+} $0{,}010\ M$; $[H^+]$ $1{,}0.10^{-1}\ M$.

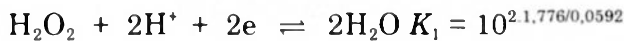
Vì $K^{-1} = 10^{-62{,}4}$ rất nhỏ nên phản ứng xảy ra giữa Mn^{2+} và Fe^{3+} là không đáng kể, khi đó thế được tính theo cặp MnO_4^-/Mn^{2+}:

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$= 1{,}51 + \frac{0{,}0592}{5}\lg\frac{8.10^{-3}.10^{-8}}{2.10^{-3}} = 1{,}42\ V.$$

IV.4.7. Đánh giá khả năng tự oxi hoá – khử của H_2O_2.

Lời giải:



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O \quad K_1 = 10^{2.1{,}776/0{,}0592}$$



$$H_2O_2 \rightleftharpoons O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-2.0{,}682/0{,}0592}$$



$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2\uparrow \qquad K = K_1.K_2^{-1}$$

$$K = 10^{2(1{,}776-0{,}682)/0{,}0592} = 10^{36{,}96}\ \text{(lớn)}$$

Như vậy trong dung dịch H_2O_2 kém bền, tự oxi hoá – khử để tạo thành 2 dạng bền hơn là H_2O và O_2.

IV.4.8. Xét khả năng phản ứng của bạc kim loại với HCl và HI. Cho $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799\ V$, $K_{s(AgCl)} = 10^{-10{,}0}$ và $K_{s(AgI)} = 10^{-16{,}0}$.

Lời giải:

Trong dung dịch:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$



$$HI \rightarrow H^+ + I^-$$



$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow$$



$$Ag\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + e$$

Do $E^0_{Ag^+/Ag} > E^0_{2H^+/H_2}$, nếu không có mặt Cl^- và I^- thì Ag kim loại không có khả năng khử ion H^+ để giải phóng ra H_2. Nhưng trong môi trường có chứa Cl^- và I^- sẽ hình thành các cặp oxi hoá khử mới: AgCl/Ag và AgI/Ag.

$E^0_{AgCl/Ag}$ được tính từ sự tổ hợp các cân bằng như trong **IV.4.4**:

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg K_{s(AgCl)} = 0{,}207\ V$$

Tương tự $E^0_{AgI/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}0592\lg K_{s(AgI)} = -0{,}148\ V$

Ta có $E^0_{AgI/Ag} = -0{,}148\ V < E^0_{2H^+/H_2} = 0 < E^0_{AgCl/Ag} = 0{,}207\ V$

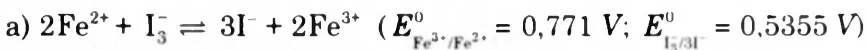
Như vậy bạc kim loại chỉ có khả năng phản ứng với dung dịch HI để tạo ra AgI↓ và giải phóng H_2:



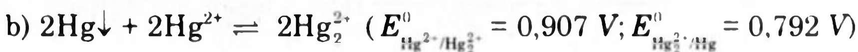
$$2Ag\downarrow + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons 2AgI\downarrow + H_2\uparrow$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

IV.4.9. Tính hằng số cân bằng đối với các phản ứng sau:



a) $2Fe^{2+} + I_3^- \rightleftharpoons 3I^- + 2Fe^{3+}$ ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771\ V$; $E^0_{I_3^-/3I^-} = 0{,}5355\ V$)



b) $2Hg\downarrow + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+}$ ($E^0_{Hg^{2+}/Hg_2^{2+}} = 0{,}907\ V$; $E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0{,}792\ V$)



c) $5PbO_2\downarrow + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$

($E^0_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1{,}455\ V$; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51\ V$)

Trả lời: a) $10^{-7,96}$; b) $10^{3,89}$; c) $10^{-9,29}$.

IV.4.10. Đánh giá khả năng hòa tan NiS bằng HCl khi có mặt H_2O_2.

Cho $E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1{,}77\ V$; $E^0_{S/S^{2-}} = -0{,}48\ V$; $K_{S(NiS_\beta)} = 10^{-24}$.

Trả lời: $K = 10^{52,01}$, phản ứng xảy ra dễ dàng.

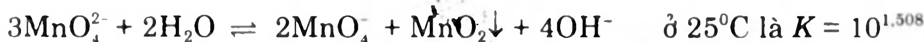
IV.4.11. Giải thích tại sao khi cho vài giọt H_2O_2 vào dung dịch $Co(NH_3)_6^{2+}$ thì dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng đậm?

Cho: $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}84\ V$; $E^0_{H_2O_2/H_2O} = 1{,}77\ V$;

$\beta_{Co(NH_3)_6^{2+}} = 10^{4,39}$; $\beta_{Co(NH_3)_6^{3+}} = 10^{35,16}$.

Trả lời: $K = 10^{31,18}$, phản ứng oxi hoá $Co(NH_3)_6^{2+}$ (màu vàng) bởi H_2O_2 xảy ra hoàn toàn và dung dịch có màu hồng đậm của $Co(NH_3)_6^{3+}$.

IV.4.12. Cho hằng số cân bằng của phản ứng:



$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$ ở 25^0C là $K = 10^{1,508}$

Hãy tính $E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}$, biết $E^0_{MnO_4^-, H^+/MnO_2} = 1,695\ V$.

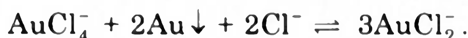
Trả lời : 0,560 *V*.

IV.4.13. Tính hằng số cân bằng của phản ứng dị li của Br_2 ở pH = 8,00. Cho biết $E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V$ và $E^0_{BrO_3^-/Br_2(H_2O)} = 1,52\ V$.

Trả lời: $K = 10^{94,52}$.

IV.4.14. Cho $E^0_{AuCl_2^-/Au} = 1,154\ V$; $E^0_{AuCl_4^-/AuCl_2^-} = 0,926\ V$.

Tính logarit hằng số cân bằng (ở 25^0C) của phản ứng:



$$AuCl_4^- + 2Au\downarrow + 2Cl^- \rightleftharpoons 3AuCl_2^-.$$

Trả lời: lg*K* = –7,70.

IV.4.15. Tính hằng số cân bằng (ở 25^0C) của các phản ứng sau:



a) $CrO_2^- + MnO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + MnO(OH)_2\downarrow$



b) $2CrO_4^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons 2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^-$

Hướng dẫn: Từ $E^0_{CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3\downarrow} = -0,18\ V$ và hằng số phân li của $Cr(OH)_3\downarrow$:



$Cr(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons H^+ + CrO_2^- + H_2O$ $\quad K = 10^{-14}$

kết hợp với cân bằng phân li của nước để tính giá trị $E^0_{CrO_4^{2-}/CrO_2^-} = -0,18\ V$. Từ đó tính được hằng số cân bằng.

Trả lời: a) $10^{39,02}$; b) $10^{-114,24}$.

IV.4.16. Tính $E^0_{SbO_3^-/SbO_2^-}$ trong môi trường kiềm, biết hằng số cân bằng của phản ứng:



$3SbO_2^- + 2BiO^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 3SbO_3^- + 2Bi\downarrow + H_2O$ là $K = 10^{36,23}$

Trả lời: $E^0 = -0,59\ V$.

IV.4.17. Hoàn thành và cân bằng các phương trình phản ứng sau. Tính hằng số cân bằng của mỗi phản ứng:

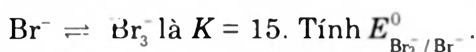

a) $Co(OH)_3\downarrow + HCl \rightarrow$ ..... ($\lg K_{sCo(OH)_3} = -40,5$)


b) $Ag(NH_3)_2^+ + Zn\downarrow \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} +$ .....


c) $FeF_3 + Sn^{2+} \rightarrow$ .....

Trả lời: a) $10^{19,25}$; b) $10^{47,18}$; c) $10^{-5,36}$.

IV.4.18. Cho $E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085V$ và hằng số cân bằng của phản ứng: $Br_{2(H_2O)}$ +

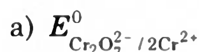

$Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ là $K = 15$. Tính $E^0_{Br_3^-/Br^-}$.

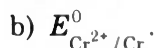
Trả lời: $E^0_{Br_3^-/Br^-} = 1,05\ V$.

IV.4.19. Tính $E^0_{MnO_2/Mn^{3+}}$ và $E^0_{MnO_4^-/Mn^{3+}}$ từ $E^0_{MnO_2/Mn^{2+}}$, $E^0_{Mn^{3+}/Mn^{2+}}$ và $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$

Trả lời: 0,95 V và 1,51 V.

IV.4.20. Từ $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}$, $E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}$ và $E^0_{Cr^{3+}/Cr}$ hãy tính:


a) $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{2+}}$


b) $E^0_{Cr^{2+}/Cr}$.

Trả lời: a) 0,896 V; b) –0,912 V.

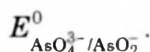
IV.4.21.


a) Dùng $E^0_{HBrO/Br_2(H_2O)}$, $E^0_{BrO_3^-/Br_2(H_2O)}$, tính $E^0_{BrO_3^-/HBrO}$.


b) Dùng $E^0_{HClO_2/Cl^-}$ và $E^0_{ClO_3^-/Cl^-}$, tính $E^0_{ClO_3^-/HClO_2}$.

Trả lời: a) 1,5 V; b) 1,23 V.

IV.4.22. Tính: a) $E^0_{AsO_4^{3-}/As}$; b) $E^0_{H_3AsO_4/AsO_2^-}$ từ các giá trị $E^0_{H_3AsO_4/As}$; $E^0_{AsO_2^-/As}$ và


$E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_2^-}$.

Trả lời: a) –0,676 V; b) 0,287 V.

★**IV. 4.23.** Tính $E^0_{VO_2^+/V^{2+}}$ và $E^0_{VO^{2+}/V}$ (Các giá trị thế tiêu chuẩn liên quan có trong bảng tra cứu).

Trả lời: 0,368 *V* và –0,564 *V*.

IV.4.24. Hãy tính thế oxi hoá – khử trong các dung dịch sau đây:

a) Fe^{3+} 0,0010 *M* + Fe^{2+} 0,050 *M* + H^+ 1 *M*

b) MnO_4^- 0,0050 *M* + Mn^{2+} 0,020 *M*, pH = 2

c) KI 0,0010 *M* + Fe^{3+} 0,10 *M* + H^+ 1 *M*

d) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,010 *M* + Cr^{3+} 0,10 *M* + H^+ 1 *M*.

Trả lời: a) 0,671 *V*; b) 1,31 *V*; d) 1,33 *V*; c) 0,889 *V* (xét phản ứng xảy ra giữa Fe^{3+} và I^- cho Fe^{2+} và I_2, từ đó tính thế theo cặp điện hoạt Fe^{3+}/Fe^{2+}).

IV.4.25. Tính thế oxi hoá – khử trong các hệ sau đây:

a) Ce^{4+} 0,020 *M* + Fe^{2+} 0,20 *M*

b) Ce^{4+} 0,20 *M* + Fe^{2+} 0,20 *M*

c) Ce^{4+} 0,22 *M* + Fe^{2+} 0,20 *M*.

Trả lời: a) 0,715 *V*; b) 1,106 *V*; c) 1,381 *V*.

★**IV.4.26.** Tính $K_{s(CuI)}$ từ $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+}$ và $E^0_{Cu^{2+}/CuI}$.

Trả lời: $10^{-11,94} \approx 10^{-12,00}$.

★**IV.4.27.** Tính $E^0_{PbSO_4/Pb}$ biết $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$ và $\lg K_{s(PbSO_4)} = -7,66$.

Trả lời: –0,353*V*.

IV.4.28. Từ $E^0_{Cd^{2+}/Cd}$ và $\lg \beta_{Cd(CN)_4^{2-}} = 18,85$. Hãy tính $E^0_{Cd(CN)_4^{2-}/Cd}$.

Trả lời: –0,959 *V*.

IV.4.29. Tính $E^0_{Co(NH_3)_6^{3+}/Co(NH_3)_6^{2+}}$ từ $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}}$ (các giá trị hằng số tạo phức được lấy trong các bảng tra cứu).

Trả lời: 0,0184 *V*.

IV.4.30. Cho $\lg\beta_{Co(CN)_6^{4-}} = 19{,}09$; $\lg\beta_{CoY^{2-}} = 16{,}31$; $E^0_{CoY^-/CoY^{2-}} = 0{,}674\ V$ và $E^0_{Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-})} = -0{,}81V$. Hãy tính: a) $\beta_{Co(CN)_6^{3-}}$; b) β_{CoY^-}.

Trả lời: a) $10^{63,85}$; b) 10^{36}.

★**IV. 4.31.** Tính a) $E^0_{Fe(OH)_2/Fe}$; b) $E^0_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}$; c) $E^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}$,

biết: $\lg K_{s(Fe(OH)_2} = -15{,}1$; $\lg K_{s(Fe(OH)_3} = -37{,}2$; $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V$.

Trả lời: a) $-0{,}887\ V$; b) $-1{,}432\ V$; c) $-0{,}53\ V$.

IV.4.32. Tính $E^0_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+}$, biết: $\lg\beta_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 12{,}3$; $\lg\beta_{Cu(NH_3)_2^+} = 10{,}9$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337\ V$; $E^0_{Cu^+/Cu} = 0{,}521\ V$.

Trả lời: 0,0704 V.

IV.4.33. Tính hằng số bền tổng hợp của phức $Au(CN)_2^-$ theo phản ứng:



$$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^- \qquad \beta_2$$

Biết rằng $E^0_{Au^+/Au} = 1{,}68\ V$ và $E^0_{Au(CN)_2^-/Au} = -0{,}58\ V$.

Trả lời: $\beta_2 = 10^{38,2}$.

§IV.5. TÍNH CÂN BẰNG OXI HOÁ – KHỬ

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Để tính cân bằng oxi hoá – khử khi trong dung dịch không có các quá trình phụ thì có thể tính thành phần dựa vào ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng oxi hoá – khử. Nếu hằng số cân bằng quá lớn thì nên xác định TPGH và tính theo cân bằng ngược lại.

Nếu có các quá trình phụ kèm theo cân bằng oxi hoá – khử thì nên tìm cách đánh giá mức độ của các cân bằng phụ so với cân bằng oxi hoá – khử,

hoặc tính theo hằng số cân bằng điều kiện (trong những trường hợp đơn giản khi cân bằng oxi hoá – khử được thực hiện ở những điều kiện xác định, ví dụ biết pH, nồng độ các chất tạo phức phụ).

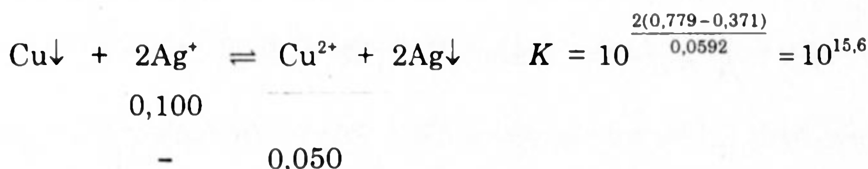
Trong trường hợp phức tạp khi hệ có chứa các cân bằng có liên quan đến phản ứng axit – bazơ thì có thể tính theo ĐKP.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

IV.5.1. Tính thành phần cân bằng trong dung dịch khi lắc một lá kim loại Cu với 10,00 *ml* dung dịch chứa Ag^+ 0,100 *M* và H^+ 1 *M* cho đến cân bằng.

Cho: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799V; E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V.$

Lời giải:

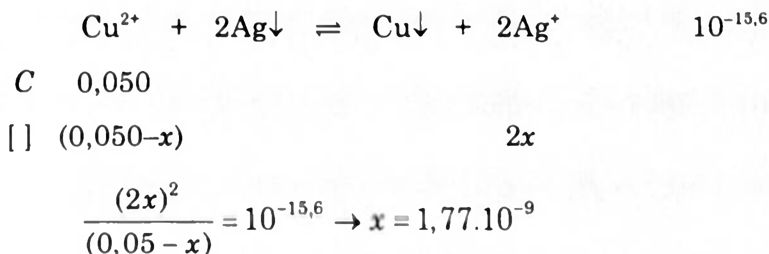


$$Cu\downarrow + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag\downarrow \qquad K = 10^{\frac{2(0,779-0,371)}{0,0592}} = 10^{15,6}$$

0,100

– 0,050

TPGH: Cu^{2+} 0,050 *M*; H^+ 1 *M*. Môi trường axit, bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo của Cu^{2+}



$$Cu^{2+} + 2Ag\downarrow \rightleftharpoons Cu\downarrow + 2Ag^+ \qquad 10^{-15,6}$$

C 0,050

[ ] (0,050–x) 2x

$$\frac{(2x)^2}{(0,05-x)} = 10^{-15,6} \rightarrow x = 1,77.10^{-9}$$

Vậy $[Ag^+] = 3,54.10^{-9}$ *M*; $[Cu^{2+}] = 0,050$ *M*; $[H^+] = 1,0$ *M*.

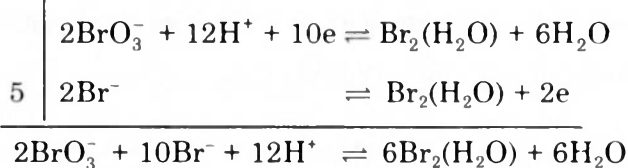
IV.5.2. Tính cân bằng trong dung dịch $KBrO_3$ 0,010 *M*; KBr 0,070 *M* và HCl 0,10 *M*.

Cho: $E^0_{BrO_3^-/Br_2(l)} = 1,52\ V; E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V;$

Độ tan của Br_2 trong H_2O bằng 0,214 *M*.

Lời giải:

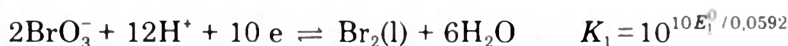
Phản ứng :



$$\begin{array}{l|l} & 2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2(H_2O) + 6H_2O \\ 5 & 2Br^- \rightleftharpoons Br_2(H_2O) + 2e \end{array}$$

$$2BrO_3^- + 10Br^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6Br_2(H_2O) + 6H_2O$$

Lượng Br_2 sinh ra tối đa chỉ có thể là 0,030 M, bé hơn độ tan của Br_2 trong nước, vì vậy phải tính $E^0_{BrO_3^-/Br_2(H_2O)}$.



$$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\,e \rightleftharpoons Br_2(l) + 6H_2O \qquad K_1 = 10^{10E_1^0/0,0592}$$



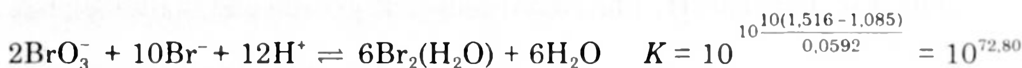
$$Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(H_2O) \qquad K_2 = \frac{[Br_2(H_2O)]}{[Br_2(l)]} = S_{Br_2}$$



$$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\,e \rightleftharpoons Br_2(H_2O) + 6H_2O \quad K_3 = 10\,10^{10E_3^0/0,0592}$$

$$K_3 = K_1.S_{Br_2} \rightarrow E_3^0 = E_1^0 + (\lg S).\frac{0,0592}{10}$$

$$E^0_{BrO_3^-/Br_2(H_2O)} = E_3^0 = 1,52 + (\lg 0,214).\frac{0,0592}{10} = 1,516\ V$$

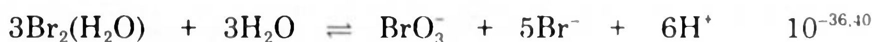


$$2BrO_3^- + 10Br^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6Br_2(H_2O) + 6H_2O \qquad K = 10^{10\frac{10(1,516-1,085)}{0,0592}} = 10^{72,80}$$



Hay: $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2(H_2O) + 3H_2O \quad K' = 10^{36,40}$

	BrO_3^-	$5Br^-$	$6H^+$	$3Br_2(H_2O)$
C^0	0,010	0,070	0,10	
x_{max} = 0,010				
ΔC	–0,010	–0,050	–0,060	0,030
C	0	0,020	0,040	0,030



$$3Br_2(H_2O) + 3H_2O \rightleftharpoons BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \qquad 10^{-36,40}$$

	$3Br_2(H_2O)$	BrO_3^-	$5Br^-$	$6H^+$
C	0,030		0,020	0,040
[ ]	$(0,030-3x)$	x	$0,020 + 5x$	$0,040 + 6x$

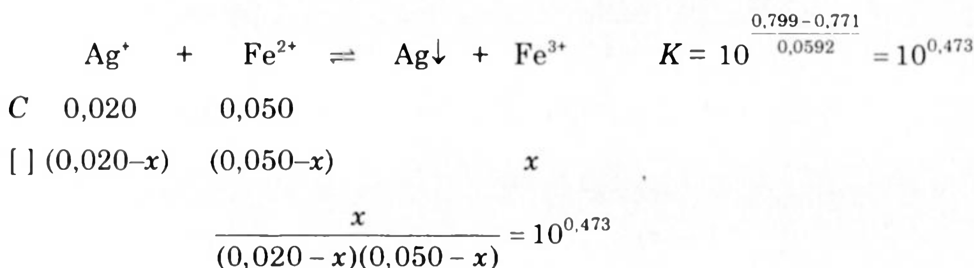
$$\frac{x(0,020+5x)^5(0,040+6x)^6}{(0,030-3x)^3} = 10^{-36,40} \rightarrow x = 8,2.10^{-25}\ M$$

$[Br^-] = 0,020M$; $[Br_2] = 0,030M$; $[BrO_3^-] = 8,2.10^{-25}\ M$.

IV.5.3. Tính cân bằng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,02 *M* và $Fe(NO_3)_2$ 0,050 *M* ở pH = 0. Cho $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799\ V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V$.

Lời giải:

Cân bằng chủ yếu:



$$Ag^+ \quad + \quad Fe^{2+} \rightleftharpoons Ag\downarrow \quad + \quad Fe^{3+} \qquad K = 10^{\frac{0,799-0,771}{0,0592}} = 10^{0,473}$$

$C \quad 0,020 \qquad 0,050$

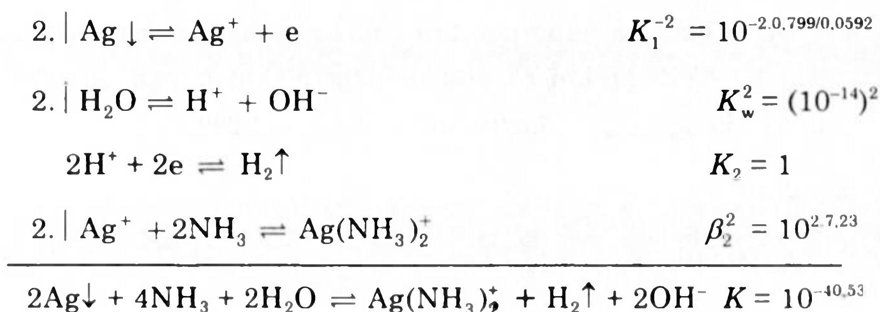
$[\ ] \quad (0,020-x) \qquad (0,050-x) \qquad\qquad x$

$$\frac{x}{(0,020-x)(0,050-x)} = 10^{0,473}$$

$x = [Fe^{3+}] = 4,58.10^{-4}\,M$; $[Fe^{2+}] = 0,0495\,M$; $[Ag^+] = 0,0195\,M$.

IV.5.4. Đánh giá khả năng hoà tan của Ag trong NH_3 1,0 *M* (khi không có không khí).

Lời giải:



$$2.|\ Ag\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad K_1^{-2} = 10^{-2.0,799/0,0592}$$

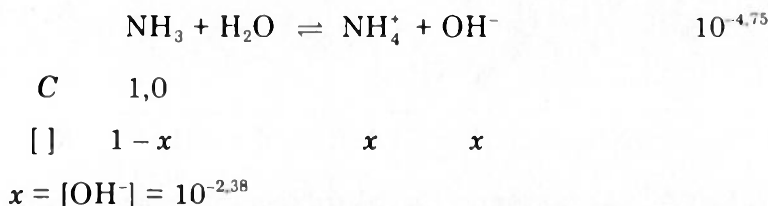
$$2.|\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w^2 = (10^{-14})^2$$

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow \qquad K_2 = 1$$

$$2.|\ Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2^2 = 10^{2.7,23}$$

$$2Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + H_2\uparrow + 2OH^- \quad K = 10^{-40,53}$$

OH^- được đánh giá từ cân bằng:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad 10^{-4,75}$$

$C \qquad 1,0$

$[\ ] \qquad 1-x \qquad\qquad x \qquad x$

$x = [OH^-] = 10^{-2,38}$

Xét cân bằng:



$$2Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + H_2\uparrow + 2OH^- \qquad K = 10^{-40,53}$$

Theo ĐLTDKL:

$$\frac{[AgNH_3]_2^+ . p_{H_2}[OH^-]^2}{[NH_3]^4} = K$$

Bởi vì $p_{H_2} = \lambda[H_2]$ (λ là hằng số Henri = $10^{3,12}$)

$$\rightarrow \frac{[Ag(NH_3)_2^+][H_2][OH^-]^2}{[NH_3]^4} = \frac{K}{\lambda} = \frac{10^{-40,73}}{10^{3,12}} = 10^{-43,85}$$



$$2Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + H_2\uparrow + 2OH^- \qquad 10^{-43,85}$$

C	1			
[ ]	$(1-4x)$	x	x	$10^{-2,38}$

$\frac{x^2.(10^{-2,38})^2}{(1-4x)^4} = 10^{-43,85} \rightarrow x = 10^{-19,55}$ là vô cùng bé. Nghĩa là Ag không tan trong NH_3.

Tuy vậy khi có mặt của oxi không khí thì khả năng hoà tan của Ag là rất lớn.

IV.5.5. Đánh giá khả năng hoà tan của Ag trong hỗn hợp NH_3 0,10 M và NH_4ClO_4 0,10 M khi có mặt oxi không khí (chiếm 20,95% thể tích không khí, $p_{không\ khí}$ = 1 atm). Cho $E^0_{O_2/H_2O} = 1,299\ V$.

Lời giải:



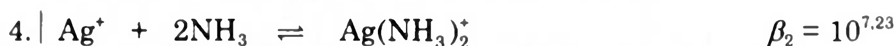
$$4.|\ Ag\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad K_2^{-1} = 10^{\frac{-0,799}{0,0592}}$$



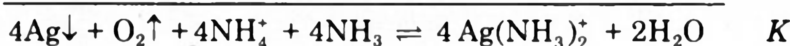
$$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_1 = 10^{\frac{4.1,229}{0,0592}}$$



$$4.|\ NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3\uparrow + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$$



$$4.|\ Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad \beta_2 = 10^{7,23}$$



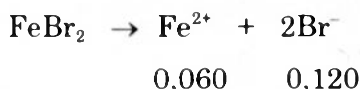
$$4Ag\downarrow + O_2\uparrow + 4NH_4^+ + 4NH_3 \rightleftharpoons 4Ag(NH_3)_2^+ + 2H_2O \qquad K$$

$K = K_1 K_2^{-4} . K_a^4 . \beta_2^4$ rất lớn → Có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Độ tan của Ag trong hỗn hợp NH_3 0,1 M và NH_4ClO_4 0,1 M khi có mặt oxi không khí là 0,1 mol/l.

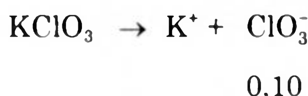
★**IV. 5.6.** Đánh giá thành phần cân bằng trong hỗn hợp $KClO_3$ 0,10 *M* và $FeBr_2$ 0,060 *M* ở pH = 2,0.

Cho: $E^0_{ClO_3^-/Cl^-} = 1,45\ V$; $E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771\ V$.

Lời giải:



$$FeBr_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2Br^-$$
$$\quad\quad\quad 0,060 \quad\quad 0,120$$



$$KClO_3 \rightarrow K^+ + ClO_3^-$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad 0,10$$

Ở pH = 2,0 $E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V$ không phụ thuộc pH vì vậy thế điều kiện $E'_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085V$.

Đối với cặp ClO_3^-/Cl^-: $ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[ClO_3^-]}{[Cl^-]} + \frac{0,0592}{6}\lg[H^+]^6$$

Tính thế điều kiện E':

$$E = E' + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[ClO_3^-]'}{[Cl^-]'}$$

$[ClO_3^-]' = [ClO_3^-]$; $[Cl^-]' = [Cl^-]$, vì vậy $E' = E^0 - 0,0592pH$

Ở pH = 2: $E' = 1,45 - 0,0592.2 = 1,33\ V$

Đối với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \qquad {}^*\beta_{III} = 10^{-2,17}$$



$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_{II} = 10^{-5,92}$$

$$E = E'_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]'}{[Fe^{2+}]'} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

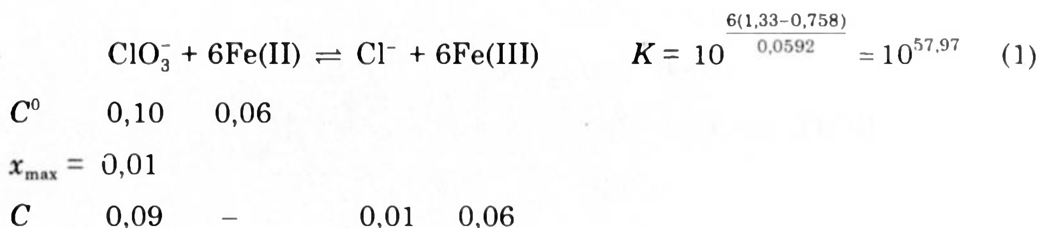
Bởi vì $[Fe^{3+}]' = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] = [Fe^{3+}](1 + {}^*\beta_{III}h^{-1})$

$[Fe^{2+}]' = [Fe^{2+}] + [FeOH^+] = [Fe^{2+}](1 + {}^*\beta_{II}h^{-1})$

Do đó sau khi tổ hợp lại ta có:

$$E' = E^0 - 0{,}0592\lg\frac{h + {}^*\beta_{III}}{h + {}^*\beta_{II}} = 0{,}771 - 0{,}0592\lg\frac{10^{-2} + 10^{-2{,}17}}{10^{-2} + 10^{-5{,}92}} = 0{,}758\ V$$

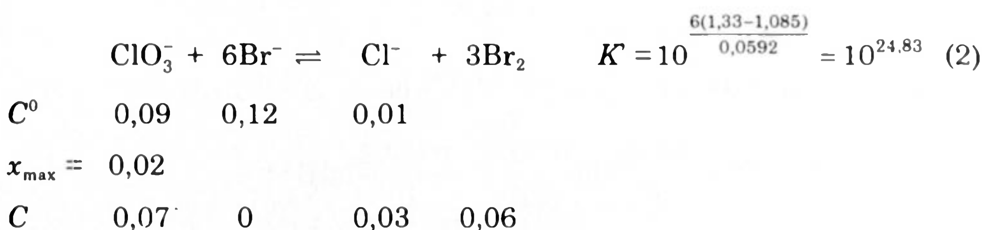
Phản ứng đầu tiên xảy ra:



$$ClO_3^- + 6Fe(II) \rightleftharpoons Cl^- + 6Fe(III) \qquad K = 10^{\frac{6(1{,}33-0{,}758)}{0{,}0592}} = 10^{57{,}97} \qquad (1)$$

	ClO_3^-	$6Fe(II)$	Cl^-	$6Fe(III)$
C^0	0,10	0,06		
x_{max} =	0,01			
C	0,09	–	0,01	0,06

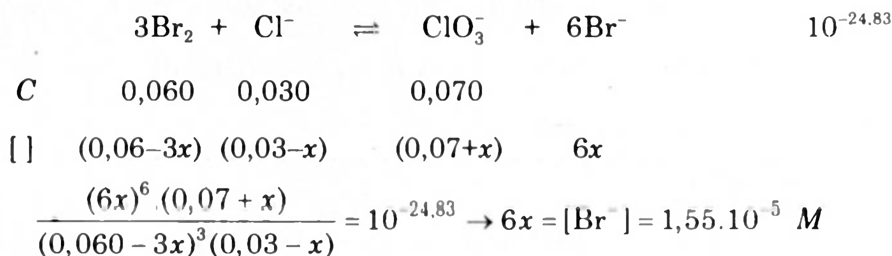
Phản ứng tiếp theo:



$$ClO_3^- + 6Br^- \rightleftharpoons Cl^- + 3Br_2 \qquad K = 10^{\frac{6(1{,}33-1{,}085)}{0{,}0592}} = 10^{24{,}83} \qquad (2)$$

	ClO_3^-	$6Br^-$	Cl^-	$3Br_2$
C^0	0,09	0,12	0,01	
x_{max} =	0,02			
C	0,07	0	0,03	0,06

Để tính thành phần cân bằng, ta dùng các cân bằng ngược với (1), (2). Từ (2):



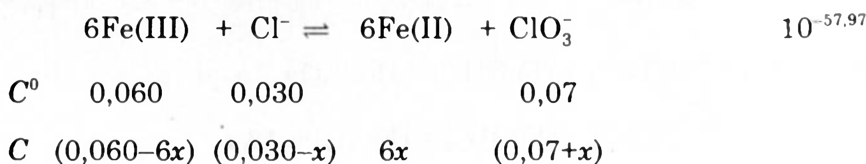
$$3Br_2 + Cl^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 6Br^- \qquad 10^{-24{,}83}$$

	$3Br_2$	Cl^-	ClO_3^-	$6Br^-$
C	0,060	0,030	0,070	
[ ]	$(0{,}06-3x)$	$(0{,}03-x)$	$(0{,}07+x)$	$6x$

$$\frac{(6x)^6(0{,}07 + x)}{(0{,}060 - 3x)^3(0{,}03 - x)} = 10^{-24{,}83} \rightarrow 6x = [Br^-] = 1{,}55.10^{-5}\ M$$

$[Br_2] = 0{,}060\ M$; $[Cl^-] = 0{,}030\ M$; $[ClO_3^-] = 0{,}070\ M$.

Từ (1):



$$6Fe(III) + Cl^- \rightleftharpoons 6Fe(II) + ClO_3^- \qquad 10^{-57{,}97}$$

	$6Fe(III)$	Cl^-	$6Fe(II)$	ClO_3^-
C^0	0,060	0,030		0,07
C	$(0{,}060-6x)$	$(0{,}030-x)$	$6x$	$(0{,}07+x)$

Giả thiết $x << 0,01 \rightarrow \dfrac{(6x)^6.0,07}{(0,06)^6.0,03} = 10^{-57,97}$

$\rightarrow [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]' = [Fe(II)] = 6x = 10^{-10,94}$

$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]'.\dfrac{1}{1 + {}^*\beta_{III}h^{-1}} = \dfrac{0,060}{1 + 10^{-2,17}.10^2} = 0,0358\ M$

$[FeOH^{2+}] = 0,0242\ M.$

IV.5.7. Tính cân bằng trong dung dịch khi lắc bột Cu kim loại với dung dịch $HgCl_2$ 0,100 *M*, cho đến cân bằng (pH = 0).

Cho: $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337V$; $E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,854V$;



$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$ $\qquad 10^{-14}$

Lời giải:



$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$ $\qquad 10^{-14}$



$Hg^{2+} + Cu\downarrow \rightleftharpoons Hg\downarrow + Cu^{2+}$ $\qquad 10^{\frac{2(0,854-0,337)}{0,0592}}$



$HgCl_2 + Cu\downarrow \rightleftharpoons Hg\downarrow + Cu^{2+} + 2Cl^-$ $\qquad K = 10^{3,47} \qquad (1)$

$K = 10^{3,47}$ có thể coi (1) xảy ra hoàn toàn:



$HgCl_2 + Cu\downarrow \rightarrow Hg\downarrow + Cu^{2+} + 2Cl^-$

0,10

– $\qquad$ 0,10 $\qquad$ 0,20

TPGH: Cu^{2+} 0,10 *M*; Cl^- 0,20 *M*

Xét cân bằng: $Hg + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2 + Cu\downarrow$ $\qquad 10^{-3,47}$

C	0,100	0,200	
[ ]	(0,1–*x*)	(0,2–2*x*)	*x*

$$\frac{x}{(0,1 - x)(0,2 - 2x)^2} = 10^{-3,47}$$

$\rightarrow x = [HgCl_2] = 1,36.10^{-6}\ M;$

$[Cu^{2+}] = 0,10\ M; [Cl^-] = 0,20\ M.$

IV.5.8. Tính cân bằng trong dung dịch Ce^{4+} 0,800 M và Br^- 0,750 M ở pH = 0.

Cho:

$$E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44\ V;\ E^0_{Br_2(l)/2Br^-} = 1,065\ V;$$

$$E^0_{Br_2(H_2O)/2Br^-} = 1,085\ V;\ L_{Br_2} = 0,214\ M.$$

Lời giải:



$$2Ce^{4+} + 2Br^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Br_2 \qquad K = 10^{12,66}$$

(Ở đây $C_{Br_2} = \frac{1}{2}C_{Br^-} = 0,375\ M > L_{Br_2} = 0,214\ M$ nên cần dùng $E^0_{Br_2(l)/2Br^-} = 1,065V$)

TPGH với x_{max} = 0,375 là Ce^{4+}: 0,05 M; Ce^{3+}: 0,75 M



$$Br_2 + 2Ce^{3+} \rightleftharpoons 2Br^- + 2Ce^{4+} \qquad 10^{-12,66}$$

0,214	0,75		0,05
0,214	(0,75–x)	x	(0,05+x)

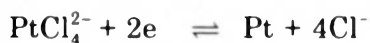
$$\frac{(x)^2(0,05+x)^2}{(0,75-x)^2(0,214)} = 10^{-12,66}$$

$[Br^-] = x = 3,25.10^{-6} M$; $[Ce^{4+}]$ = 0,05 M; $[Ce^{3+}]$ = 0,75 M; $[Br_2]$ = 0,214 M.

IV.5.9. Tính cân bằng trong dung dịch $PtCl_6^{2-}$ 0,010 M. Cho:

$$E^0_{PtCl_4^{2-}/Pt} = 0,73\ V;\ E^0_{PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}} = 0,68\ V.$$

Lời giải:



$$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$$



$$PtCl_4^{2-} + 2Cl^- \rightleftharpoons PtCl_6^{2-} + 2e$$



$$2PtCl_4^{2-} \rightleftharpoons Pt + PtCl_6^{2-} + 2Cl^- \qquad K = 10^{\frac{2(0,73-0,68)}{0,0592}} = 4,90$$

C	0,010		
[ ]	(0,010–2x)	x	2x

$$\frac{x(2x)^2}{(0,010-2x)^2} = 4,90 \rightarrow 4x^3 = 4,90(4x^2 + 10^{-4} - 2.10^{-2}x)$$

$$4x^3 - 19,6x^2 + 9,8.10^{-2}x - 4,9.10^{-4} = 0 \rightarrow x = 2,50.10^{-3}M$$

$$[PtCl_6^{2-}] = 2,50.10^{-3}M; [Cl^-] = 5,0.10^{-3}M; [PtCl_4^{2-}] = 5,0.10^{-3}M.$$

IV.5.10. Tính hằng số cân bằng của phản ứng



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

Cho: $E^0_{MnO_4^-,H^+/MnO_2} = 1,695\ V$; $E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = 0,564\ V$.

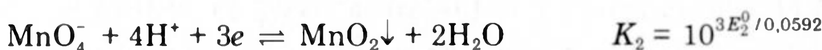
Tính cân bằng trong dung dịch K_2MnO_4 0,010 M ở pH = 10,00.

Lời giải:

Tính $E^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2} = ?$



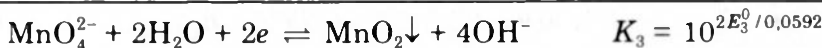
$$MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^- + e \qquad K_1^{-1} = 10^{-E_1^0/0,0592}$$



$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 2H_2O \qquad K_2 = 10^{3E_2^0/0,0592}$$



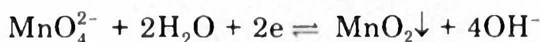
$$4.|\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w^2 = (10^{-14})^4$$



$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4OH^- \qquad K_3 = 10^{2E_3^0/0,0592}$$

$$E_3^0 = \frac{3E_2^0 - E_1^0}{2} - \frac{14.4.0,0592}{2} = \frac{3.1,695 - 0,564}{2} - 28.0,0592 = 0,603\ V$$

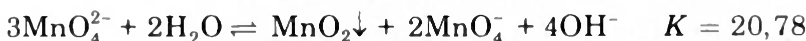
Vậy $E^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2} = 0,603\ V$



$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

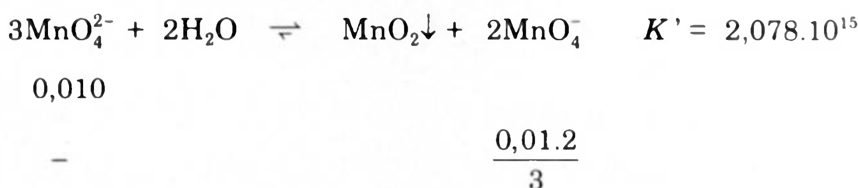


$$2.|MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^- + e$$



$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 2MnO_4^- + 4OH^- \qquad K = 20,78$$

Ở pH = 10,00 thì: $\frac{[MnO_4^-]^2}{[MnO_4^{2-}]^3} = \frac{20,78}{(10^{-4})^4} = 2,078.10^{15}$ rất lớn, có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn.

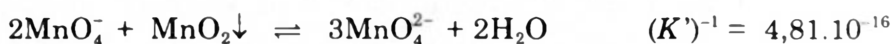


$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 2MnO_4^- \qquad K' = 2{,}078.10^{15}$$

0,010

$-$ $\qquad\qquad\qquad\qquad \dfrac{0{,}01.2}{3}$

TPGH: $MnO_4^-\ \dfrac{0{,}02}{3} M$



$$2MnO_4^- + MnO_2\downarrow \rightleftharpoons 3MnO_4^{2-} + 2H_2O \qquad (K')^{-1} = 4{,}81.10^{-16}$$

$(\dfrac{0{,}02}{3} - 2x)$ $\qquad\qquad 3x$

$$\frac{(3x)^3}{(\dfrac{0{,}02}{3} - 2x)^2} = 4{,}81.10^{-16} \rightarrow 3x = 2{,}78.10^{-7} M$$

$[MnO_4^{2-}] = 2{,}78.10^{-7} M$; $[MnO_4^-] = 6{,}67.10^{-3} M$.

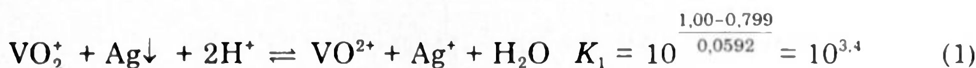
IV.5.11. Cho dung dịch Fe^{3+} $1{,}00.10^{-3} M$, VO_2^+ 0,010 M và H^+ 1 M đi qua cột khử nạp bột kim loại Ag. Tính cân bằng, giả thiết được thiết lập ngay sau khi dung dịch đi qua cột.

Cho : $E^0_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}00 V$; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771 V$; $E^0_{V^{3+}/V^{2+}} = -0{,}256 V$;

$E^0_{VO^{2+}/V^{3+}} = 0{,}359 V$; $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}779 V$.

Lời giải:

Các phản ứng có thể xảy ra:



$$VO_2^+ + Ag\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + Ag^+ + H_2O \quad K_1 = 10^{\frac{1{,}00-0{,}799}{0{,}0592}} = 10^{3{,}4} \qquad (1)$$



$$Fe^{3+} + Ag\downarrow \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^+ \qquad K_2 = 10^{\frac{0{,}771-0{,}799}{0{,}052}} = 10^{-0{,}473} \qquad (2)$$

Vì $K_1 = 10^{3{,}4}$ lớn nên (1) xảy ra hoàn toàn:

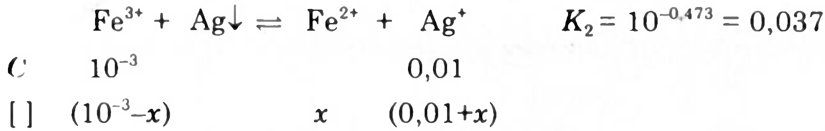


$$VO_2^+ + Ag\downarrow + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + Ag^+ + H_2O$$

0,01 $\qquad\qquad$ 1

$-$ $\quad$ $-$ $\qquad$ 0,98 $\qquad$ 0,01 $\qquad$ 0,01

Từ (2):



$$Fe^{3+} + Ag\downarrow \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ag^{+} \qquad K_2 = 10^{-0,473} = 0,037$$

C	10^{-3}			0,01
[ ]	$(10^{-3}-x)$		x	$(0,01+x)$

$$\frac{x(0,01+x)}{10^{-3}-x} = 10^{-0,473} = 0,337$$

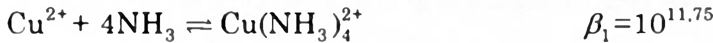
$$x^2 + 0,347x - 3,37.10^{-4} = 0 \rightarrow x = 9,68.10^{-4}$$

Vậy TPCB:

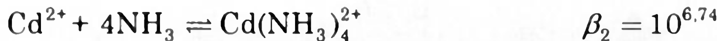
Fe^{3+} $3,2.10^{-5}M$; Fe^{2+} $9,68.10^{-4}M$;

Ag^{+} $0,011M$; VO^{2+} $0,010M$; H^{+} $0,98M$.

IV.5.12. Tính nồng độ Cu^{2+} và Cd^{2+} khi lắc một mẩu Cd với dung dịch $CuCl_2$ 0,0010 M trong hỗn hợp NH_3 + NH_4NO_3 trong đó $C_{NH_3} + C_{NH_4^+} = 2,00M$; pH = 9,24. Cho:



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_1 = 10^{11,75}$$

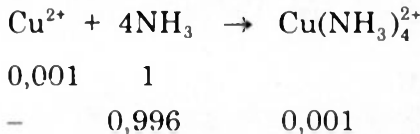


$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad \beta_2 = 10^{6,74}$$

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337\ V;\ E^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402\ V.$$

Lời giải:

pH = 9,24 → $C_{NH_3} = C_{NH_4^+} = 1,00M$. Vì β_1 lớn nên Cu^{2+} tạo phức hoàn toàn:



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$

0,001	1	
–	0,996	0,001

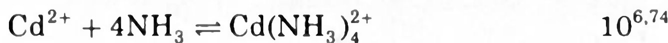
Tổ hợp các cân bằng, ta có:



$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \qquad 10^{-11,75}$$



$$Cu^{2+} + Cd\downarrow \rightleftharpoons Cd^{2+} + Cu\downarrow \qquad 10^{\frac{2(0,337+0,402)}{0,0592}}$$



$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} \qquad 10^{6,74}$$



$$Cd\downarrow + Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} + Cu\downarrow \qquad K = 10^{19,96}$$

0,001	
–	0,001

Tính theo cân bằng: $Cd(NH_3)_4^{2+} + Cu\downarrow \rightleftharpoons Cd\downarrow + Cu(NH_3)_4^{2+}$ $10^{-19,96}$

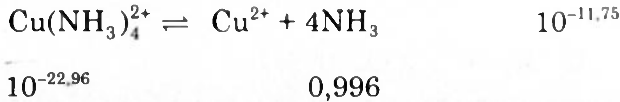


C 0,0010

[ ] $(0,001 - x)$ x

$$\frac{x}{0,001 - x} = 10^{-19,96} \rightarrow x = [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-22,96} M \text{ ; } [Cd(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-3} M$$

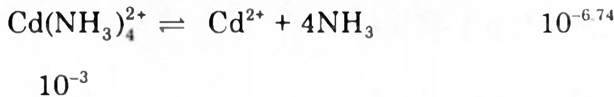
Tính $[Cu^{2+}]$ và $[Cd^{2+}]$ theo các cân bằng sau:



$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$ $10^{-11,75}$

$10^{-22,96}$ 0,996

$$[Cu^{2+}] = \frac{10^{-11.75}.10^{-22.96}}{(0.996)^4} \approx 10^{-34,71} M \text{ (rất nhỏ)}$$



$Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$ $10^{-6.74}$

10^{-3}



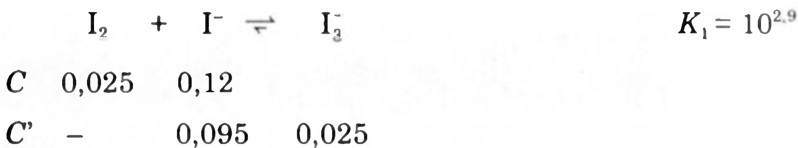
$(10^{-3} - x)$ x 0,996

$$[Cd^{2+}] = x = 10^{-6.74}.\frac{10^{-3} - x}{(0,996)^4} = 10^{-9,74} M << 10^{-3} M.$$

IV.5.13. Tính cân bằng trong dung dịch gồm: KI 0,12 *M*; I_2 0,025 *M* và $Na_2S_2O_3$ 0,050 *M*.

Lời giải:

Vì $C_{I^-} = 0,12\ M > C_{I_2} = 0,025\ M$

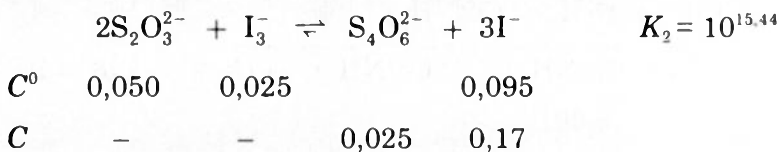


$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ $K_1 = 10^{2,9}$

C 0,025 0,12

C' – 0,095 0,025

Phản ứng:



$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 3I^-$ $K_2 = 10^{15,44}$

C^0 0,050 0,025 0,095

C – – 0,025 0,17

TPGH: $S_4O_6^{2-}$ 0,025 *M*; I^- 0,17 *M*

Xét cân bằng: $S_4O_6^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-} + I_3^-$ $\qquad K_2^{-1} = 10^{-15,44}$

	$S_4O_6^{2-}$	$3I^-$	$2S_2O_3^{2-}$	I_3^-
C	0,025	0,17		
[ ]	0,025–*x*	0,17–3*x*	2*x*	*x*

$$\frac{(2x)^2x}{(0,025-x)(0,17-3x)^3} = 10^{-15,44} \rightarrow x = 2,2.10^{-7}$$

Vậy: $[I_3^-] = 2,2.10^{-7}$ *M*; $[S_2O_3^{2-}] = 4,4.10^{-7}$ *M*; $[S_4O_6^{2-}] = 0,025$ *M*;

$[I^-] = 0,17$ *M*.

★**IV. 5.14.** Tính cân bằng trong hệ gồm $Fe(ClO_4)_2$ 0,050 *M*; $Fe(ClO_4)_3$ 0,050 *M;* $HClO_4$ 0,010 *M* và O_2 $1,4.10^{-3}$ *M*.

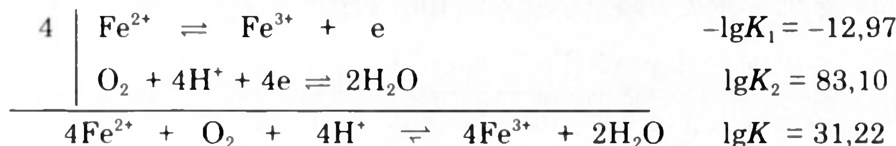
Cho: $\lg K_1(Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}) = 12,97$;

$\lg K_2(O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O) = 83,10$;

$\lg \beta_{FeOH^{2+}} = -2,17$; $\lg {}^*\beta_{Fe_2(OH)_2^{4+}} = -2,85$; $\lg {}^*\beta_{FeOH^+} = -5,92$.

Lời giải:

Phương trình phản ứng:



$$4 \times \quad Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad -\lg K_1 = -12,97$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad \lg K_2 = 83,10$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \lg K = 31,22$$

	$4Fe^{2+}$	O_2	$4H^+$	$4Fe^{3+}$
C^0	0,050	$1,4.10^{-3}$	0,010	0,050
C	0,0444	–	0,0044	0,0556

TPGH: Fe^{3+} 0,0556 *M*; Fe^{2+} 0,0444 *M*; H^+ 0,0044 *M*. Xét cân bằng:



$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta_{11} = -2,17$ $\qquad$ (1)



$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta_{22} = -2,85$ $\qquad$ (2)



$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta = -5,92$ $\qquad$ (3)



$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\qquad \lg K_w = -14$ $\qquad$ (4)



$4Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+$ $\qquad \lg K = -31,22$ $\qquad$ (5)

Vì môi trường axit và vì lg$K$, lgK_w nhỏ nên chấp nhận bỏ qua cân bằng (4) và (5). Phương trình ĐKP với MK là Fe^{3+}, Fe^{2+}, H^+:

$$h = [H^+] = C_{H^+} + [FeOH^{2+}] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + [FeOH^+] \quad (6)$$

$$h = C_{H^+} + {}^*\beta_{11}[Fe^{3+}]h^{-1} + 2{}^*\beta_{22}[Fe^{3+}]^2h^{-2} + {}^*\beta[Fe^{2+}]h^{-1} \quad (7)$$

$$h = \sqrt{C_{H^+}.h + {}^*\beta_{11}[Fe^{3+}] + 2{}^*\beta_{22}[Fe^{3+}]^2h^{-1} + {}^*\beta[Fe^{2+}]} \quad (8)$$

– *Tính gần đúng bước 1:*

Chấp nhận $h_0 = C_{H^+} = 0{,}0044\ M$; $[Fe^{3+}]_0 = 0{,}0556\ M$ và $[Fe^{2+}]_0 = 0{,}0444\ M$ và thay vào (8) để tính được giá trị $h_1 = 10^{-1.31} = 0{,}0488\ M$.

Thay giá trị h_1 vừa tính được vào biểu thức (9); h_1 và $[Fe^{3+}]_0$ vào (10) (được rút ra từ định luật BTNĐ ban đầu đối với Fe^{2+} và Fe^{3+}):

$$[Fe^{2+}] = \frac{C_{Fe^{2+}}}{1 + {}^*\beta h^{-1}}\ (9);\ [Fe^{3+}] = \frac{C_{Fe^{3+}}}{1 + {}^*\beta_{11}h^{-1} + 2{}^*\beta_{22}[Fe^{3+}]h^{-2}} \quad (10)$$

để tính lại $[Fe^{2+}]_1 = 0{,}0444 = [Fe^{2+}]_0$ và $[Fe^{3+}]_1 = 0{,}0462M$.

– *Tính gần đúng bước 2*:

Thay giá trị h_1, $[Fe^{2+}]_1$ và $[Fe^{3+}]_1$ vào (8) để tính lại $h_2 = 10^{-1.59} = 0{,}0255M$ và từ đó tính lại $[Fe^{2+}]_2$ và $[Fe^{3+}]_2$ theo (9) và (10):

$[Fe^{2+}]_2 = 0{,}0444$ (lặp) và $[Fe^{3+}]_2 = 0{,}0381$

Tiếp tục tính lặp như vậy được kết quả:

$[Fe^{3+}] = 3{,}73.10^{-2}M$; $[Fe^{2+}] = 4{,}44.10^{-2}M$; $[FeOH^+] = 2{,}35.10^{-6}M$; pH = 1,64;

$[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 3{,}57.10^{-3}M$; $[FeOH^{2+}] = 1{,}11.10^{-2}M$; $[O_2] = 7{,}52.10^{-26}M$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

IV.5.15. Trộn 45,00 *ml* dung dịch $KMnO_4$ 0,010 M với 15,00 *ml* $FeSO_4$ 0,10 M ở pH = 0. Tính TPCB của hệ. $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0{,}059\right)$

Trả lời: $[Fe^{2+}] = 8{,}7.10^{-15}\ M$; $[Fe^{3+}] = 2{,}5.10^{-2}\ M$; $[Mn^{2+}] = 5{,}0.10^{-3}\ M$; $[MnO_4^-] = 2{,}5.10^{-3}M$; $[FeOH^{2+}] = 1{,}69.10^{-4}M$; $[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 8{,}83.10^{-7}M$.

IV.5.16. Tính cân bằng trong hệ gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010 *M*; KI 0,10 *M* ở pH = 0 ($\lg K$ = 83,8).

Trả lời: $[Cr_2O_7^{2-}]$ = $1,2.10^{-75}$ *M*; $[Cr^{3+}]$ = 0,020 *M*; $[I^-]$ = $1,3.10^{-2}$ *M*; $[I_3^-]$ = $2,7.10^{-2}$ *M*; $[CrOH^{2+}]$ = $3,17.10^{-6}$ *M*.

IV.5.17. Tính cân bằng trong dung dịch $FeSO_4$ 0,010 *M*, I_2 0,02 *M*, KI 1 *M* ở pH = 0.

Trả lời: $[Fe^{3+}]$ = $1,64.10^{-7}$ *M*; $[Fe^{2+}]$ = 0,010 *M*; $[I^-]$ = 0,98 *M*; $[I_3^-]$ = 0,020 *M*; $[HSO_4^-]$ ≈ 0,010 *M*; $[SO_4^{2-}]$ = $9,9.10^{-5}$ *M*.

IV.5.18. Lắc một ít bột Ag với dung dịch Fe^{3+} 0,010 *M* và H^+ 1 *M*. Tính nồng độ các ion Ag^+ và Fe^{2+} khi cân bằng được thiết lập.

Trả lời: $[Fe^{2+}]$ = $[Ag^+]$ = $9,7.10^{-3}$ *M*.

IV.5.19. Lắc một ít bột Cu với dung dịch Fe^{3+} 0,010 *M* (ở pH = 0) cho đến cân bằng. Tính nồng độ các ion trong dung dịch.

Trả lời: $[Fe^{2+}]$ = 0,010 *M*; $[Fe^{3+}]$ = $3,2.10^{-11}$ *M*; $[Cu^{2+}]$ = $5,0.10^{-3}$ *M*.

IV.5.20. Trộn 50,00 *ml* dung dịch Ce^{4+} 0,100 *M* với 50,00 *ml* dung dịch Fe^{2+} 0,050 *M* ở pH = 0. Tính thế của điện cực platin so với điện cực calomen bão hòa. Cho: $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44$ *V*; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,68$ *V*; E_{cal} = 0,244 *V*.

Trả lời: 1,196 *V*.

IV.5.21. Trộn 25,00 *ml* $K_2Cr_2O_7$ 0,080 *M* với 15,00 *ml* KBr 0,02 *M* ở pH = 0. Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch thu được so với điện cực Ag| AgCl| HCl 1 *M* (E^0 = 0,222 *V*).

Trả lời: 1,146 *V*.

IV.5.22. Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi lắc bột Fe dư với dung dịch $CuCl_2$ 0,010 *M*. Tính pH của dung dịch.

Trả lời: $[Fe^{2+}]$ = 0,010 *M*; $[Cu^{2+}]$ = $10^{-28,25}$ *M*; pH = 3,96.

IV.5.23. Đánh giá khả năng khử Fe^{3+} từ dung dịch $FeSCN^{2+}$ 0,010 *M* bởi Sn ở pH = 0.

Trả lời: Phản ứng xảy ra hoàn toàn, $\lg K$ = 24,6.

★**IV. 5.24.** Tính cân bằng trong câu **IV.5.16** nhưng ở pH = 3,00 $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059\right)$.

Hướng dẫn: Ở pH = 3,00 quá trình tạo phức hiđroxo của Cr^{3+} là không thể bỏ qua, do đó có thể tính theo thế thực ở pH = 3,00.

Trả lời: $[Cr_2O_7^{2-}] = 9,3.10^{-31}$ *M*; $[I^-] = 1,3.10^{-2}$ *M*; $[I_3^-] = 2,7.10^{-2}$ *M*; $[Cr^{3+}] = 1,7.10^{-2}$ *M*; $[CrOH^{2+}] = 2,69.10^{-3}$ *M*; $[Cr(OH)_2^+] = 1,7.10^{-6}$ *M*.

★**IV. 5.25.** Tính TPCB trong dung dịch Fe^{3+} 0,10 *M* và I^- 1,0 *M* ở pH = 2,00.

Hướng dẫn: Tính theo thế thực ở pH = 2,00 với $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059\right)$.

Trả lời: $[Fe^{2+}] = 0,10$ *M*; $[FeOH^+] = 1,2.10^{-5}$ *M*; $[Fe^{3+}] = 2,7.10^{-6}$ *M*; $[FeOH^{2+}] = 1,8.10^{-6}$ *M*; $[I^-] = 0,85$ *M*; $[I_3^-] = 0,050$ *M*.

★**IV. 5.26.** Tính cân bằng trong dung dịch khi nhúng một thanh bạc kim loại vào dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ 0,010 *M* ở pH = 1,99.

Hướng dẫn: Tính theo hằng số cân bằng điều kiện.

Trả lời: $[Fe^{2+}] = [Ag^+] \approx 9,5.10^{-3}$ *M*; $[Fe^{3+}] = 2,7.10^{-4}$ *M*;

$[FeOH^{2+}] = 1,8.10^{-4}$ *M*.

★**IV.5.27.** Tính tổng nồng độ của Co^{3+} và Co^{2+} trong hệ gồm Co^{2+} 0,010 *M*; NH_3 1,0 *M*; NH_4^+ 1,0 *M* và O_2 có nồng độ khi cân bằng là $2,8.10^{-4}$ *M* ở pH = 9,24, cho $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059\right)$.

Cho:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- \qquad E_1^0 = 0,401\ V$$

$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} \qquad E_2^0 = 1,84\ V$$

Các giá trị hằng số bền tổng hợp của các phức $Co(NH_3)_i^{2+}$ và $Co(NH_3)_i^{3+}$; hằng số tạo phức hiđroxo của Co^{3+} và Co^{2+} được cho trong tài liệu.

Hướng dẫn: Tính theo hằng số cân bằng điều kiện.

Trả lời: $\sum Co^{2+} = [Co(II)] = 7,7.10^{-12}$ *M*

$\sum Co^{3+} = [Co(III)] = 0,010$ *M*.

★**IV. 5.28.** Tính cân bằng trong dung dịch gồm Fe^{3+} 0,010 *M*, I^- 0,015 *M* và F^- 1,0 *M* ở pH = 5,50. $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059; \lg\beta_{FeF_3} = 12,06\right)$. Bỏ qua sự tạo phức đa nhân của Fe^{3+}.

Hướng dẫn: Tính theo hằng số cân bằng điều kiện.

Trả lời: $[Fe^{2+}] = 3,5.10^{-9}M$; $[Fe^{3+}] = 9,5.10^{-15}M$; $[FeOH^{2+}] = 2,04.10^{-11}M$;

$[FeOH^+] = 1,3.10^{-9}M$; $[FeF_3] = 0,010M$.

★**IV. 5.29**. Tính cân bằng trong dung dịch chứa Cu kim loại tiếp xúc với một *lit* dung dịch Cu^{2+} 0,10 *mol* và Cl^- 0,30 *mol*.

Phức Cu^+–Cl^-: $\lg\beta_2 = 5,61$; $\lg\beta_3 = 5,26$; Phức Cu^{2+}–Cl^-: $\lg\beta_1 = 1,3$; $\lg\beta_2 = 1,53$.

Hướng dẫn: Xét phản ứng oxi hoá – khử



$$Cu^{2+} + Cu\downarrow + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl\downarrow \qquad K = 10^{7,22}$$

Từ TPGH gồm Cl^- 0,10 *M* và 0,20 *mol* CuCl rắn, có các quá trình tạo phức cloro, từ đó tổ hợp theo định luật bảo toàn phối tử.

Trả lời: $[Cl^-] = 9,24.10^{-2}M$; $[Cu^+] = 2,01.10^{-6}M$; $[Cu^{2+}] = 6,08.10^{-6}M$;

$[CuCl^+] = 1,21.10^{-5}M$; $[CuCl_2] = 1,91.10^{-6}M$;

$[CuCl_2^-] = 7,01.10^{-3}M$; $[CuCl_3^{2-}] = 2,89.10^{-4}M$.

★**IV.5.30.** Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi lắc một mẩu Cd kim loại trong 10,00 *ml* axit axetic 0,010 *M* cho đến cân bằng (Bỏ qua sự tạo phức axetato và quá trình khử Cd^{2+} bằng CH_3COO^- và H_2).

Cho: $L_{H_2} = 8.10^{-4}M$; $\lg{}^*\beta_{CdOH^+} = -7,62$; $\lg{}^*\beta_{Cd_2OH^{3+}} = -9,1$.

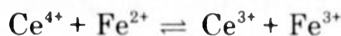
Hướng dẫn: Trong hệ có các quá trình liên quan đến phản ứng axit –bazơ nên có thể tính theo ĐKP.

Trả lời: pH = 6,35; $[Cd^{2+}] = 4,75.10^{-3}M$; $[CdOH^+] = 2,53.10^{-4}M$;

$[Cd_2OH^{3+}] = 3,98.10^{-8}M$; $[CH_3COO^-] = 9,75.10^{-3}M$;

$[CH_3COOH] = 2,53.10^{-4}M$.

★**IV.5.31.** Trộn 10,00 *ml* dung dịch Ce^{4+} 0,20 *M* với 10,00 *ml* dung dịch Fe^{2+} 0,10 *M* ở pH = 1,00. Tính thành phần cân bằng và tính thế của điện cực platin trong dung dịch (bỏ qua phản ứng tạo phức đa nhân của Fe^{3+}). Thiết lập sơ đồ pin để khi pin làm việc xảy ra phản ứng:



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Hướng dẫn: Ở pH = 1,00 quá trình tạo phức hiđroxo của Fe^{3+} không thể bỏ qua, do đó tính theo thế thực. $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059\right)$

Trả lời: $[Fe^{2+}] = 2,13.10^{-13} M$; $[Fe^{3+}] = 0,0468\,M$; $[FeOH^{2+}] = 3,20.10^{-3}\,M$;

$[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}] = 0,050\,M$; $E = 1,44\,V$.

★**IV. 5.32.** Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch thu được khi trộn 75,00 *ml* KI 0,10 *M* với 45,0 *ml* $FeCl_3$ 0,20 *M* và EDTA 0,30 *M* ở pH = 9,00 (bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo đa nhân của Fe^{3+}).

Hướng dẫn:

Cách 1: Do $C'_{EDTA} > C'_{Fe^{3+}}$ và do cả Fe^{3+}, Fe^{2+} đều tạo phức với EDTA, nên trong hệ hình thành cặp oxi hoá – khử mới: FeY^- / FeY^{2-}.

Tổ hợp để tính $E^0_{FeY^-/FeY^{2-}} = 0,1334\,V$ và xét cân bằng:



$$3FeY^- + 3I^- \rightleftharpoons 2FeY^{2-} + I_3^-$$

Trong đó $C_{FeY^-} = C_{Fe^{3+}}$

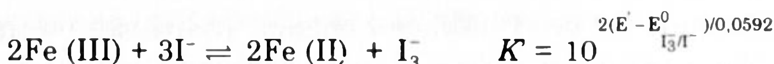
Từ giá trị $[FeY^{2-}]$ thu được, sẽ tính được $[Fe^{2+}]$ khi biết:

$$[Y^{4-}] = (C'_{EDTA} - C'_{Fe^{3+}}).\frac{K_{a4}}{K_{a4} + h}$$

Cách 2: Hoặc có thể tính theo thế thực:

$$E' = E^0 - 0,0592\lg\frac{(1 + {}^*\beta_{Fe(OH)^{2+}}h^{-1} + \beta_{FeY^-}[Y^{4-}])}{(1 + {}^*\beta_{Fe(OH)^+}h^{-1} + \beta_{FeY^{2-}}[Y^{4-}]}$$

Trong đó $[Y^{4-}]$ được tính như trên, từ đó tính cân bằng theo phản ứng sau:



$$2Fe\,(III) + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe\,(II) + I_3^- \qquad K' = 10^{2(E' - E^0_{I_3^-/I^-})/0,0592}$$

Trả lời: $[I_3^-] = 2,098.10^{-7} M$; $[I^-] = 0,063\,M$; $[Fe^{2+}] = 1,01.10^{-18} M$

$[Y^{4-}] = 1,95.10^{-3}$ *M*; $[Fe^{3+}] = 3,06.10^{-24}$ *M*; $[FeY^{2-}] = 4,2.10^{-7}$ *M*

$[FeY^{-}] = 0,075$ *M*; $[FeOH^{2+}] = 2,07.10^{-17}$ *M*; $[FeOH^{+}] = 1,21.10^{-15}$ *M*.

★**IV.5.33.** Lắc một ít bột Cu với dung dịch Ag^{+} 0,010 *M* cho đến cân bằng. Tính pH và thành phần cân bằng của hệ. Cho $\lg {}^{*}\beta_{Cu(OH)^{+}} = -8,00$ và $\lg {}^{*}\beta_{Cu(OH)_2} = -6,00$.

Hướng dẫn: Từ TPGH của hệ là Cu^{2+} 0,0050 *M*, mô tả các quá trình tạo phức hiđroxo của Cu^{2+} và giải theo ĐKP.

Trả lời: pH = 2,70; $[Cu^{2+}] = 4,0.10^{-3}$ *M*; $[CuOH^{+}] = 2.10^{-8}$ *M*;
$[Cu(OH)_2] = 1,00.10^{-3}$ *M*.

★**IV.5.34.** Tính pH và nồng độ cân bằng trong dung dịch chứa $Hg(NO_3)_2$ 0,010 *M* tiếp xúc với Hg kim loại.

Cho biết: $\lg {}^{*}\beta_{Hg_2OH^{+}} = -3,6$; $\lg {}^{*}\beta_{HgOH^{+}} = -3,65$

$$\lg K(2Hg\downarrow + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Hg_2^{2+}) = 3,91$$

Hướng dẫn: Tính theo cân bằng:

	$2Hg\downarrow$ +	$2Hg^{2+}$ $\rightleftharpoons$	$2Hg_2^{2+}$	$10^{3,91}$
C^0		0,01		
C		–	0,01	

TPGH: Hg_2^{2+} 0,01 *M*. Xét cân bằng:

	$2Hg_2^{2+}$ $\rightleftharpoons$	$2Hg\downarrow$ +	$2Hg^{2+}$	$10^{-3,91}$
C	0,01			
C'	0,01–x		x	

Ta có: $\dfrac{x^2}{(0,01-x)^2} = 10^{-3,91}$

$\rightarrow C'_{Hg^{2+}} = x = 1,097.10^{-4}$ *M* và $C'_{Hg_2^{2+}} = 9,89.10^{-3}$ *M*.

Sau đó mô tả các quá trình tạo phức hiđroxo của Hg^{2+}, $2Hg_2^{2+}$ và tính theo ĐKP.

Trả lời: pH = 2,83; $[Hg_2^{2+}] = 8,44.10^{-3}M$; $[Hg_2OH^+] = 1,45.10^{-3}M$

$[Hg^{2+}] = 9,39.10^{-5}M$; $[HgOH^+] = 1,44.10^{-5}M$.

★**IV.5.35.** Tính $[Cu^{2+}]$ và $[Cu^+]$ trong dung dịch khi thêm 0,1 *mol* KI vào 1 *lit* dung dịch Cu^{2+} 0,01 *M* và H^+ 1 *M*. Viết các quá trình xảy ra trong hệ.

Hướng dẫn:

Môi trường axit mạnh nên có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại.

Do $C_{I^-} = 0,10\,M > C_{Cu^{2+}} = 0,01\,M$ nên phản ứng xảy ra như sau:



$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow + I_3^- \qquad \lg K = 11,03 \text{ (lớn)}$$

Từ TPGH gồm I^- 0,075 *M*; I_3^- 0,0050 *M* và 0,01 *mol* kết tủa CuI, có các cân bằng sau:



$$I_3^- \rightleftharpoons I^- + I_2 \qquad (1)$$



$$CuI\downarrow + I_3^- \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 5I^- \qquad (2)$$



$$CuI\downarrow \rightleftharpoons Cu^+ + I^- \qquad (3)$$

Từ giá trị I^- tính theo (1) có thể chấp nhận tính $[Cu^{2+}]$ theo (2) và $[Cu^+]$ theo (3).

Trả lời: $[Cu^{2+}] = 1,38.10^{-4}M$; $[Cu^+] = 1,33.10^{-11}M$.

★**IV.5.36.** Tính TPCB trong hệ khi thêm 1 *ml* KI 1 *M* vào 9 *ml* dung dịch gồm Fe^{3+} 0,10 *M*; Ag^+ 0,0010 *M* và H^+ 0,10 *M*. $\left(\frac{2,3RT}{F} = 0,059\right)$

Hướng dẫn: Sau khi kết tủa với Ag^+, I^- sẽ khử Fe^{3+} theo phương trình phản ứng:



$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^- \qquad K = 10^{7,99} \text{ (lớn)}$$

Từ đó xác định được TPGH của hệ: Fe^{2+} 0,066 *M*; Fe^{3+} 0,0239 *M*; H^+ 0,090 *M* và I_3^- 0,033 *M*.

Do khả năng tạo phức hiđroxo của Fe^{3+} mạnh, nên có thể tính pH của hệ theo ĐKP, từ đó tính được TPCB của hệ. $[I^-]$ được tính theo cân bằng:



$$2Fe^{2+} + I_3^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3I^- \qquad \lg K = -7{,}99.$$

Trả lời: $[H^+] = 0{,}091\ M$; $[Fe^{2+}] = 0{,}065\ M$; $[Fe^{3+}] = 0{,}023\ M$;

$[FeOH^{2+}] = 1{,}71.10^{-3}\ M$; $[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 8{,}42.10^{-5}\ M$;

$[FeOH^+] = 8{,}59.10^{-7}\ M$; $[I^-] = 1{,}45.10^{-5}\ M$; $[I_3^-] = 0{,}033\ M$.

★**IV.5.37.** Lắc một mẩu thiếc kim loại trong dung dịch Pb^{2+} 0,010 M cho đến cân bằng. Tính thành phần cân bằng trong hệ thu được ở pH = 2,10.

$$\left(\frac{2{,}3RT}{F} = 0{,}059;\ E^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}141V\right)$$

Hướng dẫn: Tính theo hằng số cân bằng điều kiện.

Trả lời: $[Pb^{2+}] = 1{,}3.10^{-3}\ M$; $[Sn^{2+}] = 4{,}2.10^{-3}\ M$; $[SnOH^+] = 4{,}5.10^{-3}\ M$.

Chương V

CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHỨA HỢP CHẤT ÍT TAN

§V.1. ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

1. Trong dung dịch bão hoà trong nước của hợp chất ít tan M_mA_n sẽ có cân bằng động giữa pha rắn và dung dịch bão hoà:



$$M_mA_n\downarrow \rightleftharpoons mM + nA \qquad (V.1)^{(*)}$$

Nồng độ chất tan trong dung dịch bão hoà được gọi là độ tan S. Độ tan thường được biểu diễn theo số g chất tan trong 100g dung môi nguyên chất; g/*l* hoặc biểu diễn theo số mol chất tan trong 1 lit dung dịch.

Khi cân bằng được thiết lập, ta có biểu thức tích số tan nhiệt động K_S:

$$K_S = (M)^m(A)^n \qquad (V.2)$$

Nếu không kể đến ảnh hưởng của lực ion thì có thể chấp nhận gần đúng:

$$K_S \approx [M]^m[A]^n \qquad (V.3)$$

Khi đánh giá độ tan có kể đến ảnh hưởng của lực ion, cần phải biểu diễn theo tích số tan nồng độ K_S^c:

$$[M]^m[A]^n = K_S^c = K_S \,.\, \varphi_M^m \,.\, \varphi_A^n \qquad (V.4)$$

Với φ là giá trị nghịch đảo của hệ số hoạt độ f: $\varphi_i = 1/f_i$ (V.5)

(*) Để đơn giản, không ghi điện tích các ion

2. *Nguyên tắc đánh giá độ tan từ tích số tan:*

– Mô tả các cân bằng xảy ra trong dung dịch;

– Đánh giá mức độ xảy ra của các quá trình phụ;

– Thiết lập biểu thức tính nồng độ của các chất điện li [M], [A] theo độ tan;

– Thiết lập biểu thức tích số tan theo (V.3) hoặc (V.4), từ đó tính được độ tan S.

Việc tính tích số tan từ độ tan cũng tương tự nhưng ngược lại.

3. *Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan:*

– Ảnh hưởng của lực ion (I): thông thường làm tăng độ tan vì khi tăng lực ion I, hệ số hoạt độ giảm (biểu thức (V.4)).

– Thuốc thử dư không phản ứng với kết tủa thường làm giảm độ tan của kết tủa.

– Thuốc thử dư phản ứng với kết tủa làm độ tan tăng.

– pH ảnh hưởng đến quá trình tạo phức hiđroxo của ion kim loại và cũng ảnh hưởng đến sự proton hoá của anion là bazơ yếu.

– Chất tạo phức thường làm tăng độ tan của kết tủa, hoặc làm giảm quá trình kết tủa của ion kim loại.

4. *Các phương pháp tính cân bằng:*

– Nếu các quá trình phụ xảy ra không đáng kể, việc tính cân bằng dựa vào ĐLTDKL áp dụng cho (V.1).

– Trong những điều kiện thực nghiệm xác định (lực ion, pH hay nồng độ các chất tạo phức phụ xác định, ...) cần tính cân bằng theo tích số tan điều kiện K_s', trong đó hoạt độ của các ion được thay bằng tổng nồng độ các dạng tồn tại trong dung dịch của mỗi ion:

$$K_s' = ([M]')^m([A]')^n \qquad \text{(V.6)}$$

Trong đó:

$$[M]' = [M] + [MOH] + [MX] + ... = [M].(1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta\,[X] + ...) \qquad \text{(V.7)}$$

$$[A]' = [A] + [HA] + ... = [A]\,(1 + K_a^{-1} h + ...) \qquad \text{(V.8)}$$

$$K_s' = K_S(1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta[X] + ...)\,(1 + K_a^{-1} h + ...) \qquad \text{(V.9)}$$

$$K'_s = K_S . \alpha_M^{-1} . \alpha_A^{-1} \qquad (V.10)$$

với $\alpha_M = (1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta\,[X] + ...)^{-1}$ (V.11)

và $\alpha_A = (1 + K_a^{-1}\,h + ...)^{-1}$ (V.12)

Trường hợp trong hệ có các quá trình phụ liên quan đến cân bằng axit–bazơ, có thể áp dụng ĐKP để đánh giá độ tan S hoặc tích số tan K_S.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

V.1.1. Định nghĩa độ tan của một chất. Biểu diễn độ tan (*mol/l*) của các chất sau: a) đường glucozơ; b) NaCl; c) AgCl; d) $(NH_4)_2SO_4$; e) axit benzoic C_6H_5COOH.

V.1.2. Thế nào là dung dịch chưa bão hòa, dung dịch bão hòa và dung dịch quá bão hòa? Cho ví dụ. Điều gì sẽ xảy ra nếu thêm một ít chất tan (rắn) vào các dung dịch nói trên?

V.1.3. Định nghĩa tích số tan. Phân biệt tích số tan và tích số ion. Cho ví dụ minh hoạ.

V.1.4. Đánh giá ảnh hưởng của các chất sau đến độ tan trong nước của CuC_2O_4: a) $Cu(NO_3)_2$; b) lượng nhỏ $Na_2C_2O_4$; c) lượng dư $Na_2C_2O_4$; d) NH_3 dư; e) $HClO_4$.

Lời giải:



$$CuC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-7,5} \qquad (1)$$

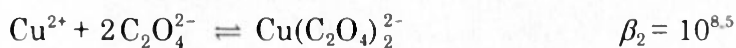
a) Khi có mặt $Cu(NO_3)_2$, lượng dư Cu^{2+} sẽ làm (1) chuyển dịch sang trái, do đó độ tan giảm.

b) Lượng nhỏ $C_2O_4^{2-}$ chưa đủ tạo phức với Cu^{2+}, do đó cũng chỉ làm (1) chuyển dịch sang trái, độ tan giảm.

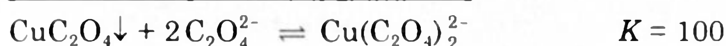
c) Lượng dư lớn $C_2O_4^{2-}$ sẽ tạo phức với Cu^{2+}:



$$CuC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Cu^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-7,5}$$

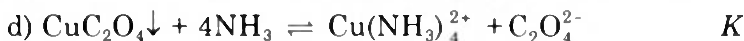


$$Cu^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Cu(C_2O_4)_2^{2-} \qquad \beta_2 = 10^{8,5}$$



$$CuC_2O_4\downarrow + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Cu(C_2O_4)_2^{2-} \qquad K = 100$$

làm cân bằng (1) chuyển dịch mạnh sang phải, độ tan tăng

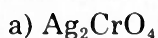

d) $CuC_2O_4\downarrow + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\qquad K$

$K = K_S.\beta_4 = 10^{-7,5}.10^{11,75} = 10^{4,25}$ lớn, có thể coi cân bằng (1) chuyển dịch hoàn toàn sang phải, độ tan tăng.


e) $CuC_2O_4\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2C_2O_4$ $\qquad K = 10^{-7,5+5,52} = 10^{-1,98}$

Do đó $HClO_4$ cũng làm (1) chuyển dịch sang phải, độ tan tăng.

V.1.5. Thiết lập biểu thức tích số tan nồng độ và tích số tan nhiệt động với các hợp chất sau. Cho biết mối quan hệ giữa tích số tan nồng độ và tích số tan nhiệt động.



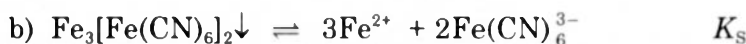

a) Ag_2CrO_4 $\qquad$ b) $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ $\qquad$ c) CaC_2O_4.

Lời giải:


a) $Ag_2CrO_4\downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ $\qquad K_S$

$$K_S = (Ag^+)^2(CrO_4^{2-})$$

$$K_S^c = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_S\varphi^2_{Ag^+}.\ \varphi_{CrO_4^{2-}}$$


b) $Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow \rightleftharpoons 3Fe^{2+} + 2Fe(CN)_6^{3-}$ $\qquad K_S$

$$K_S = (Fe^{2+})^3(Fe(CN)_6^{3-})^2$$

$$K_S^c = [Fe^{2+}]^3[Fe(CN)_6^{3-}]^2 = K_S\varphi^3_{Fe^{2+}}.\ \varphi^2_{Fe(CN)_6^{3-}}$$


c) $CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\qquad K_S$

$$K_S = (Ca^{2+})(C_2O_4^{2-})$$

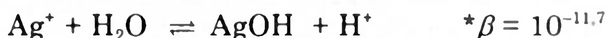
$$K_S^c = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = K_S.\ \varphi_{Ca^{2+}}.\ \varphi_{C_2O_4^{2-}}$$

V.1.6. Tính độ tan của AgBr trong dung dịch bão hoà AgBr.

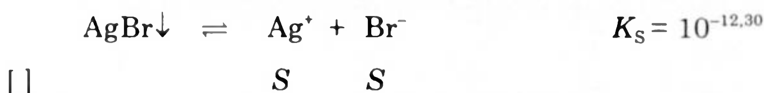
Cho $K_{S_{AgBr}} = 10^{-12,30}$.

Lời giải:


$AgBr\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$ $\qquad K_S = 10^{-12,30}$


$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$ $\qquad {}^*\beta = 10^{-11,7}$

Do K_S và $^*\beta$ quá nhỏ nên có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ag^+ và chấp nhận $K_S^c = K_S$.

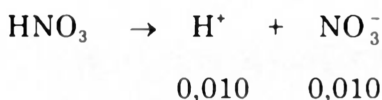


$$AgBr\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_S = 10^{-12,30}$$
$$[\,] \qquad S \qquad S$$

Biểu thức tích số tan: $K_S = [Ag^+][Br^-] = S^2 \rightarrow S = \sqrt{K_s} = 10^{-6,15}M$.

V.1.7. Tính độ tan của Hg_2Cl_2 trong dung dịch HNO_3 0,010 M.

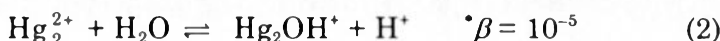
Lời giải:



$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$
$$0,010 \qquad 0,010$$



$$Hg_2Cl_2\downarrow \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^- \qquad K_s = 10^{-17,3} \qquad (1)$$



$$Hg_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Hg_2OH^+ + H^+ \qquad ^*\beta = 10^{-5} \qquad (2)$$

$\frac{[Hg_2OH^+]}{[Hg_2^{2+}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} = 10^{-3} \rightarrow [Hg_2OH^+] << [Hg_2^{2+}]$, sự tạo phức hiđroxo của Hg_2^{2+} là không đáng kể. Từ (1) ta có :

$$S = [Hg_2^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{10^{-17,3}}{4}} = 1,08.10^{-6}M.$$

V.1.8. Tính độ tan của PbI_2

a) Trong dung dịch $HClO_4$ 0,10 M;

b) Trong dung dịch NaI 0,10 M và $HClO_4$ 0,10 M;

c) Trong dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M và $HClO_4$ 0,10 M.

Hãy rút ra nhận xét.

Lời giải:

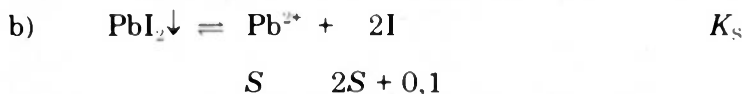
Trong cả 3 trường hợp dung dịch đều có phản ứng axit mạnh do đó có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Pb^{2+}.



a) $$PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^- \qquad K_S = 10^{-7,86}$$
$$S \qquad 2S$$

Từ biểu thức tích số tan: $K_S = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 4S^3$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1{,}51.10^{-3}\,M$$

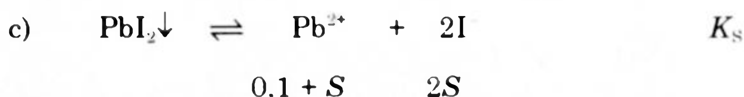


b) $PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_S$

$\qquad S \qquad 2S + 0{,}1$

$K_S = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S + 0{,}1)^2$. Giả thiết $S << 0{,}050$

$\rightarrow S = 10^{-7,86}/(0{,}1)^2 = 10^{-5,86} << 0{,}05$ (thoả mãn). Vậy $S = 1{,}38.10^{-6}\,M$.



c) $PbI_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ $\quad K_S$

$\qquad 0{,}1 + S \qquad 2S$

$K_S = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}1 + S)4S^2$. Giả thiết $S << 0{,}1$

$$\rightarrow S = \sqrt{\frac{K_S}{0{,}4}} = 1{,}86.10^{-4} << 0{,}1 \text{ (thoả mãn). Vậy } S = 1{,}86.10^{-4}\,M$$

Nhận xét: Độ tan của PbI_2 giảm khi có mặt các ion đồng dạng (Pb^{2+}, I^-).

★V.1.9. Tính độ tan của $PbCl_2$ trong dung dịch bão hoà $PbCl_2$ trong $NaClO_4$ 0,10 M. Phép tính có kể đến hiệu ứng lực ion.

Lời giải: Lực ion $I = 0{,}5.([Na^+] + [ClO_4^-]) = 0{,}10$



$PbCl_2\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$ $\quad K_S = 10^{-4,8}$ (1)

$\qquad S \qquad 2S$



$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad {}^*\beta = 10^{-7,8}$ (2)

Ở lực ion $I = 0{,}1$ có thể áp dụng phương trình Davies để tính f_i:

$$\lg f_{Cl^-} = \lg f_{H^+} = \lg f_{PbOH^+} = \lg f_1 = -0{,}5\left(\frac{\sqrt{0{,}1}}{1+\sqrt{0{,}1}} - 0{,}2.0{,}1\right) = -0{,}11$$

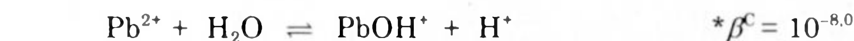
$\rightarrow f_1 = 0{,}776$ và $\lg f_{Pb^{2+}} = \lg f_2 = 2^2 \lg f_1 = -0{,}44 \rightarrow f_2 = 0{,}363$

Thay các giá trị f_1 và f_2 vào (1) và (2) để tính K_S^c và ${}^*\beta^c$

$$K_S^c = K_S.\ \varphi_1^{\,2}.\ \varphi_2 = 10^{-4,8}\frac{1}{(0{,}776)^2(0{,}363)} = 10^{-4,14}$$

$$^*\beta^c = {}^*\beta.\frac{\varphi_1^2}{\varphi_2} = 10^{-7,8}\frac{0,363}{(0,776)^2} = 10^{-8,02} \approx 10^{-8,0}$$

Đánh giá khả năng tạo phức hiđroxo của Pb^{2+} với $C_{Pb^{2+}} \approx S_0 = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,14}}{4}}$ $= 0,0263\ M$



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta^C = 10^{-8,0}$$

C 0,0263

[ ] $0,0263 - x$ $\qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{0,0263 - x} = 10^{-8,0} \rightarrow x = 1,62.10^{-5} << 0,0263, \text{ nghĩa là } [PbOH^+] << [Pb^{2+}],$$

có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Pb^{2+}. Như vậy trong dung dịch cân bằng (1) là chính, độ tan của $PbCl_2$ chính là độ tan S_0.

$$K_S^c = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 4S^3 \rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,14}}{4}} = 2,63.10^{-2}\,M$$

V.1.10. Tính độ tan (có kể đến ảnh hưởng của lực ion) của $AgIO_3$ trong dung dịch $AgIO_3$ bão hoà.

Lời giải:



$$AgIO_3\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + IO_3^- \qquad K_S = 10^{-7,51} \qquad (1)$$

$\qquad\qquad S \qquad S$



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-11,7} \qquad (2)$$



$$IO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + OH^- \qquad K_b = 10^{-13,22} \qquad (3)$$

Vì $^*\beta$ và K_b rất nhỏ, chấp nhận (1) là chính.

Từ biểu tích số tan nồng độ $K_S^c = [Ag^+][IO_3^-] = S^2$

Bước 1: Chấp nhận $K_S^c = K_S \rightarrow [Ag^+] = [IO_3^-] = S \approx \sqrt{K_S} = 10^{-3,755}$

$$I_1 = 0,5.([Ag^+] + [IO_3^-]) = [Ag^+] = 10^{-3,755}$$

$$\lg\varphi_{Ag^+} = \lg\varphi_{IO_3^-} = \lg\varphi_1 = 0,5(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2.I) = 0,0065$$

$$\rightarrow \varphi_1 = 1,015 \text{ và } K_S^c = K_S\,\varphi_1^2 = 10^{-7,51}(1,015)^2 \approx 10^{-7,51} = K_S$$

Vậy $K_S^c = K_S = 10^{-7,51}$

Bước 2: $S = [Ag^+] = [IO_3^-] = \sqrt{K_S^c} = 10^{-3,755} = 1,76.10^{-4}$.

*** Để đơn giản, các bài tập từ đây, khi giải chấp nhận không kể đến hiệu ứng lực ion.**

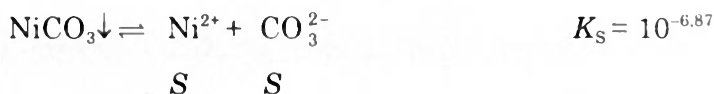
V.1.11. Thế nào là tích số tan điều kiện? Thiết lập biểu thức tích số tan điều kiện đối với kết tủa MA ở pH = 0 (chú ý tới sự tạo phức hiđroxo MOH và sự proton hoá A thành HA).

V.1.12. Tính:

a) Tích số tan điều kiện của $NiCO_3$ ở pH = 8,0.

b) Độ tan của $NiCO_3$ ở pH = 8,0.

Lời giải:



$$NiCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ni^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_S = 10^{-6,87}$$
$$\quad S \qquad S$$



$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-8,94}$$



$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{10,33}$$



$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{6,35}$$

a) Tính tích số tan điều kiện K_s'

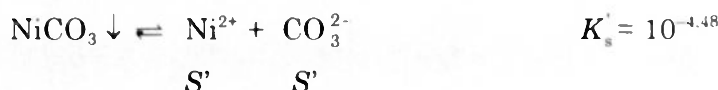
$$K_s' = K_S.\alpha_{Ni^{2+}}^{-1}.\alpha_{CO_3^{2-}}^{-1}$$

với $\alpha_{Ni^{2+}} = (1 + {}^*\beta h^{-1})^{-1} = (1 + 10^{-8,94+8,0})^{-1} = 0,897$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}.K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-16,68}}{10^{-16} + 10^{-14,35} + 10^{-16,68}} = 0,00455$$

Vậy $K_s' = 10^{-6,87}(0,897)^{-1}(0,00455)^{-1} = 3,3.10^{-5} = 10^{-4,48}$

b) Xét cân bằng chính:



$$NiCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ni^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_s' = 10^{-4,48}$$
$$\quad S' \qquad S'$$

Vậy độ tan $S' = \sqrt{K_s'} = 10^{-2,24} = 5,75.10^{-3}M$.

V.1.13. Tính độ tan trong nước và pH của dung dịch bão hoà $Fe(OH)_2$.

Lời giải:



$$Fe(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^- \qquad K_{S1} = 10^{-15,1} \qquad (1)$$



$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-5,92} \qquad (2)$$



$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad K_w^{-1} = 10^{14} \qquad (3)$$



$$Fe(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons FeOH^+ + OH^- \qquad K_{S2} = 10^{-7,02} \qquad (4)$$

So sánh cân bằng (1) và (4) ta thấy $K_{S2} = 10^{-7,02} >> K_{S1} = 10^{-15,1}$ do đó độ tan được tính theo (4):



$$Fe(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons FeOH^+ + OH^- \qquad K_{S2} = 10^{-7,02}$$

$$S \qquad S$$

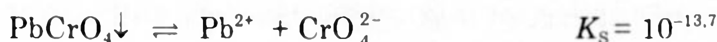
$$\rightarrow S = [FeOH^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{S2}} = 10^{-3,51}$$

Kiểm tra $[Fe^{2+}]$ theo (1): $[Fe^{2+}] = \dfrac{K_{S1}}{[OH^-]^2} = 10^{-8,08} << [FeOH^+] = 10^{-3,51}$

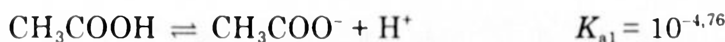
Vậy việc tính theo (4) là hợp lí: $S = 10^{-3,51}$; pH = 10,49.

★V.1.14. Tính độ tan của $PbCrO_4$ trong CH_3COOH 1*M* (bỏ qua quá trình $2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$).

Lời giải:



$$PbCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-13,7}$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-4,76}$$



$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{6,5}$$



$$Pb^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons Pb(CH_3COO)^+ \qquad \beta = 10^{2,68}$$



$$PbCrO_4\downarrow + CH_3COOH \rightleftharpoons HCrO_4^- + Pb(CH_3COO)^+ \qquad K = 10^{-9,28}$$

C^0 1

C $1-S$ S S

Ta có: $\dfrac{S^2}{1-S} = 10^{-9,28}$. Giả thiết $S << 1 \rightarrow S \approx 10^{-4,64} = 2,29.10^{-5}$

$\rightarrow C_{HCrO_4^-} = C_{Pb(CH_3COO)^+} = S = 2{,}29.10^{-5}$. Theo định luật BTNĐ ta có:

$$S = [HCrO_4^-] + [CrO_4^{2-}] = [CrO_4^{2-}](1+K_{a2}^{-1}h) \rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{S}{1+K_{a2}^{-1}h} \quad (1)$$

$$S = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [Pb(CH_3COO)^+] = [Pb^{2+}]\,(1+{}^*\beta h^{-1} + \beta[CH_3COO^-])$$

$$\rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{S}{1+{}^*\beta h^{-1} + \beta[CH_3COO^-]} \quad (2)$$

Thay (1) và (2) vào biểu thức $K_S = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$, ta có:

$$K_s = \frac{S^2}{(1+K_{a2}^{-1}h)(1+{}^*\beta h^{-1} + \beta[CH_3COO^-])}$$

Vậy $S = \sqrt{K_S(1+K_{a2}^{-1}h)(1+{}^*\beta h^{-1} + \beta[CH_3COO^-])}$ (3)

trong đó $h = [H^+]$ và $[CH_3COO^-]$ được tính như sau:



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_{a1} = 10^{-4,76}$$

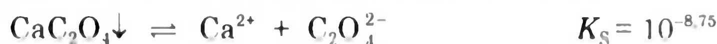
$$[\,] \qquad 1 - x \qquad x \qquad x$$

$$\frac{x^2}{1-x} = 10^{-4,76} \rightarrow x = 4{,}16.10^{-3} = [H^+] = [CH_3COO^-]$$

Thay $[H^+] = [CH_3COO^-] = 4{,}16.10^{-3}$ vào (3) ta được $S = 2{,}81.10^{-5}\,M$.

★V.1.15. Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch HCl 0,10 M.

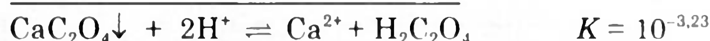
Lời giải:



$$CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-8,75}$$



$$C_2O_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad (K_{a1}K_{a2})^{-1} = 10^{5,52}$$



$$CaC_2O_4\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \qquad K = 10^{-3,23}$$

$$0{,}1$$

$$0{,}1 - 2S \qquad S \qquad S$$

$$\frac{S^2}{(0{,}1-2S)^2} = 10^{-3,23} \rightarrow S = 2{,}31.10^{-3} \text{ và } [H^+] = 0{,}1 - 2S = 0{,}0954$$

Vì môi trường axit, bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Ca^{2+}, ta có:

$$S = [Ca^{2+}] = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] = [C_2O_4^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}h + (K_{a1}K_{a2})^{-1}h^2)$$

$$\rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{S.K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$$

Từ biểu thức tích số tan ta có:

$$K_S = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = \frac{S^2.K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$$

Vậy $S = \sqrt{K_S \dfrac{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2}}} = 2,92.10^{-3}M$

(*) Có thể tính S theo ĐKP cho kết quả phù hợp.

V.1.16. Lắc 2 *gam* Ag_2CO_3 trong 100 *ml* dung dịch có pH = 5,00 cho đến cân bằng. Tính cân bằng trong dung dịch.

Lời giải:

$$C_{Ag_2CO_3} = \frac{2}{275,74}.\frac{1000}{100} = 7,25.10^{-2} >> S_0 = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-11,09}}{4}} \approx 1,27.10^{-4}M.$$

Vậy dung dịch Ag_2CO_3 là dung dịch bão hoà.

Các quá trình:



$Ag_2CO_3\downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-}$ $\quad K_S = 10^{-11,09}$ (1)

$\quad 2S \quad S$



$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$ $\quad {}^*\beta = 10^{-11,7}$ (2)



$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\quad K_{a2}^{-1} = 10^{10,33}$ (3)



$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2$ $\quad (K_{a1}K_{a2})^{-1} = 10^{16,68}$ (4)

Ở pH = 5,00:

$\dfrac{[AgOH]}{[Ag^+]} = \dfrac{{}^*\beta}{h} = \dfrac{10^{-11,7}}{10^{-5,00}} << 1 \rightarrow [AgOH] << [Ag^+]$. Do đó sự tạo phức hiđroxo của Ag^+ là không đáng kể.

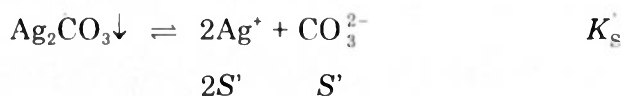
Tính cân bằng theo tích số tan điều kiện:

$K_s' = K_S.\alpha_{Ag^+}^{-2}.\alpha_{CO_3^{2-}}^{-1}$, trong đó:

$$\alpha_{Ag^+} = (1 + {}^*\beta h^{-1})^{-1} = 1$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-16,68}}{10^{-10} + 10^{-11,35} + 10^{-16,68}} \approx 2.10^{-7}$$

$$K_s' = 10^{-11,09}(2.10^{-7})^{-1} = 4{,}064.10^{-5}$$



$$Ag_2CO_3\downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CO_3^{2-} \qquad K_S'$$

$$2S' \qquad S'$$

$$4(S')^3 = K_S' \rightarrow S' = \sqrt[3]{\frac{K_S'}{4}} = 2{,}17.10^{-2}$$

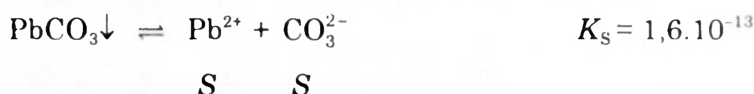
Vậy $[Ag^+] = 4{,}34.10^{-2}\,M$; $[CO_3^{2-}] = S'.\alpha_{CO_3^{2-}} = 4{,}34.10^{-9}\,M$

$[HCO_3^-] = K_{a2}^{-1}.[CO_3^{2-}].h = 9{,}28.10^{-4}\,M$

và $[CO_2] = 10^{16,68}.4{,}34.10^{-9}.10^{-10} = 2{,}08.10^{-2}\,M.$

★V.1.17. Tính pH và độ tan trong dung dịch $PbCO_3$ bão hoà.

Lời giải:



$$PbCO_3\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_S = 1{,}6.10^{-13}$$

$$S \qquad S$$



$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \qquad K_{a2}^{-1} = 10^{10,24}$$



$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-6,48}$$



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 10^{-14}$$

$$S = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] = [Pb^{2+}](1 + {}^*\beta h^{-1}) \qquad (1)$$

$$\rightarrow [Pb^{2+}] = S(1 + {}^*\beta h^{-1})^{-1} \qquad (2)$$

Tương tự: $S = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = [CO_3^{2-}](1 + K_{a2}^{-1}h)$ (3)

$$\rightarrow [CO_3^{2-}] = S.(1 + K_{a2}^{-1}h)^{-1} \qquad (4)$$

Từ (2), (4) $\rightarrow K_S = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] = S^2(1 + {}^*\beta h^{-1})^{-1}(1 + K_{a2}^{-1}h)^{-1}$ (5)

$$\rightarrow S = \sqrt{K_s(1 + {}^*\beta h^{-1})(1 + K_{a2}^{-1}h)} \qquad (6)$$

Vậy để tính được S, chúng ta phải tính $h = [H^+]$ theo ĐKP với MK là CO_3^{2-}, Pb^{2+}, H_2O:

$$h = [H^+] = [OH^-] + [PbOH^+] - [HCO_3^-] \rightarrow h = \sqrt{\frac{K_w + {}^*\beta[Pb^{2+}]}{1 + K_{a2}^{-1}[CO_3^{2-}]}} \qquad (7)$$

– *Bước 1:* Chấp nhận $[Pb^{2+}]_0 = [CO_3^{2-}]_0 = S_0 = \sqrt{K_s} \approx 10^{-6,4}$, thay vào (7) để tính $h_1 = 10^{-8,34}$

Thay giá trị h_1 tính được vào (6) để tính lại $S_1 = 10^{-4,51}$.

Thay $S_1 = 10^{-4,51}$ và h_1 vào (2) và (4) để tính lại $[Pb^{2+}]_1$ và $[CO_3^{2-}]_1$

$$[Pb^{2+}]_1 = 10^{-4,51}(1 + 10^{-6,48+8,34})^{-1} = 10^{-6,38}$$

$$[CO_3^{2-}]_1 = 10^{-4,51}(1 + 10^{10,24-8,34})^{-1} = 10^{-6,24}$$

– *Bước 2:* Thay các giá trị $[Pb^{2+}]_1 = 10^{-6,38}$ và $[CO_3^{2-}]_1 = 10^{-6,24}$ vào (7) để tính h_2. Và cứ tiếp tục như vậy cho kết quả pH = 7,94 và $S = 3,11.10^{-5} M$.

V.1.18. Tính độ tan của AgBr trong dung dịch NH_3 0,020 M.

Lời giải:



$AgBr\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$ $\qquad K_S = 10^{-12,3}$ $\qquad$ (1)



$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$ $\qquad \beta_1 = 10^{3,32}$ $\qquad$ (2)



$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\qquad \beta_2 = 10^{7,23}$ $\qquad$ (3)



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\qquad K_b = 10^{-4,76}$ $\qquad$ (4)

Cách 1: Tính theo K_s'

Vì $C_{NH_3} \gg C^0_{Ag^+} = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-12,3}}$ và vì $\beta_2 >> \beta_1$ cho nên có thể tổ hợp (1) và (3):



$AgBr\downarrow + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Br^-$ $\qquad K = 10^{-12,3+7,23} = 10^{-5,07}$

C	0,02		
C'	$0,02 - 2x$	x	x

$\dfrac{x^2}{(0,02 - 2x)^2} = 10^{-5,07}$. Giả thiết $x << 0,01 \rightarrow x = 5,8.10^{-5} << 0,01$ (thỏa mãn) $\rightarrow C'_{Ag(NH_3)_2^+} = C'_{Br^-} = x = 5,8.10^{-5} M$ và $C'_{NH_3} = 0,0199\ M$.

Vì $Ag(NH_3)_2^+$ bền nên lượng NH_3 dư quyết định pH của hệ:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

C'	0,0199		
[ ]	$0,0199 - x$	x	x

$$\frac{x^2}{(0,0199 - x)} = 10^{-4,76} \rightarrow [NH_4^+] = [OH^-] = x = 5,8.10^{-4}\ M\ ;\ pH = 10,76$$

Từ giá trị pH tính được, ta sẽ tính $K_S' = K_S.\alpha_{Ag^+}^{-1}.\alpha_{Br^-}^{-1}$, với

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} \text{ và } \alpha_{Br^-} = 1$$

$$K_S' = 10^{-12,3}(1 + 10^{-11,7}.10^{10,76} + 10^{3,32}.1,93.10^{-2} + 10^{7,23}(1,93.10^{-2})^2) = 3,19.10^{-9}$$

Vậy $S = \sqrt{K_s'} = \sqrt{3,19.10^{-9}} = 5,65.10^{-5}M$.

★ *Cách 2:* Tính theo ĐKP với MK là thành phần ban đầu gồm Ag^+ ($S\ mol/l$), H_2O và NH_3 0,020 M:

$h = [H^+] = [OH^-] - [NH_4^+] + [AgOH]$. Sau khi tổ hợp cần thiết ta được:

$$h = \sqrt{\frac{K_W + {}^*\beta[Ag^+]}{1 + K_a^{-1}[NH_3]}} \qquad (5)$$

– *Bước 1:* Chấp nhận $[Ag^+]_0 = S_0 = \sqrt{K_s} = 10^{-6,15}$ và $[NH_3]_0 = C_{NH_3} =$ 0,020 M. Thay vào (5) để tính h_1:

$$h_1 = \sqrt{\frac{10^{-14} + 10^{-11,7}.10^{-6,15}}{1 + 10^{9,24}.0,02}} = 1,7.10^{-11} = 10^{-10,77}$$

Từ định luật BTNĐ ban đầu đối với Ag^+ và NH_3 ta có:

$$C_{Ag^+} = S = [Ag^+] + [AgOH] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$S = [Ag^+](1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2)$$

$$\rightarrow [Ag^+] = \frac{S}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_1[NH_3]^+ + \beta_2[NH_3]^2} \qquad (6)$$

$$C_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+]$$

$$= [NH_3](1 + K_a^{-1}h + \beta_1[Ag^+] + 2\beta_2[Ag^+][NH_3])$$

$$\rightarrow [NH_3] = \frac{C_{NH_3}}{1 + K_a^{-1}h + \beta_1[Ag^+] + 2\beta_2[Ag^+][NH_3]} \qquad (7)$$

Thay (6) vào biểu thức tích số tan để tính lại S_1:

$$K_S = [Ag^+][Br^-] = \frac{S^2}{1 + {}^*\beta h^{-1} + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} \qquad (8)$$

$$\rightarrow S_1 = \sqrt{K_s(1 + {}^*\beta h_1^{-1} + \beta_1[NH_3]_0 + \beta_2[NH_3]_0^2} \qquad (9)$$

$$\rightarrow S_1 = 5{,}85.10^{-5}M$$

Thay giá trị S_1 và $[NH_3]_0$ vào (6) để tính lại $[Ag^+]_1$:

$$[Ag^+]_1 = \frac{5{,}85.10^{-5}}{1 + 10^{-11{,}7+10{,}77} + 10^{3{,}32}.0{,}02 + 10^{7{,}23}(0{,}02)^2} = 8{,}56.10^{-9} = 10^{-8{,}07}$$

Thay $[Ag^+]_1$ và $[NH_3]_0$ vào (7) để tính lại $[NH_3]_1$:

$$[NH_3]_1 = \frac{0{,}02}{1 + 10^{9{,}24-10{,}77} + 10^{3{,}32-8{,}07} + 2.10^{7{,}23}.10^{-8{,}07}.0.02} = 0{,}0193$$

– *Bước 2*: Thay $[Ag^+]_1 = 10^{-8{,}07}$ và $[NH_3]_1 = 0{,}0193$ vào (5) để tính lại h_2

$$h_2 = \sqrt{\frac{10^{-14} + 10^{-11{,}7-8{,}07}}{1 + 10^{9{,}24}.0{,}0193}} = 1{,}72.10^{-11} = 10^{-10{,}76}$$

Thay h_2 và $[NH_3]_1$ vào (9) để tính độ tan $S_2 = 5{,}65.10^{-5}$.

Tiếp tục tính lặp như vậy được $S_3 = 5{,}65.10^{-5} = S_2$. Kết quả lặp.

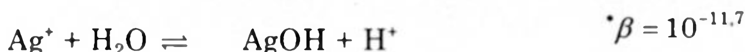
Vậy $S = 5{,}65.10^{-5}M$.

V.1.19. Tính tích số tan của AgSCN trong dung dịch bão hoà AgSCN, biết độ tan của AgSCN ở 25°C là $1{,}05.10^{-6}M$.

Lời giải:



$$AgSCN\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \qquad K_S = ?$$
$$\qquad\qquad\quad S \qquad S$$



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-11{,}7}$$

$$S = [SCN^-] = [Ag^+] + [AgOH] = 1,05.10^{-6}M$$

Đánh giá mức độ tạo phức hiđroxo:



$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-11,7}$$

C $\quad 1,05.10^{-6}$

$[\ ]$ $\quad 1,05.10^{-6} - x \qquad x \qquad x$

$\rightarrow \dfrac{x^2}{1,05.10^{-6} - x} = 10^{-11,7} \rightarrow x = 1,45.10^{-9} << 1,05.10^{-6}$, nghĩa là $[AgOH] << [Ag^+]$

$\rightarrow S = [Ag^+]$

Từ biểu thức tích số tan: $K_S = [SCN^-]\,[Ag^+] = (1,05.10^{-6})^2 = 1,103.10^{-12}$.

V.1.20. Ở 25°C độ tan của $Ba(IO_3)_2$ trong dung dịch KIO_3 $5,4.10^{-4}M$ là $5,6.10^{-4}M$. Tính tích số tan của $Ba(IO_3)_2$.

Lời giải:



$$Ba(IO_3)_2\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^- \qquad (1)$$

$\qquad\qquad\qquad 5,4.10^{-4}$

$[\ ] \qquad S \qquad 2S + 5,4.10^{-4}$



$$Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-13,36} \qquad (2)$$



$$IO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + OH^- \qquad K_b = 10^{-13,22} \qquad (3)$$

Vì độ tan $S = 5,6.10^{-4}M$ nhỏ và ${}^*\beta$, K_b <<, do đó có thể bỏ qua (2) và (3). Áp dụng quy tắc tích số tan cho (1) ta có:

$$K_S = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 5,6.10^{-4}(2.5,6.10^{-4} + 5,4.10^{-4})^2 = 10^{-8,81} = 1,55.10^{-9}$$

V.1.21. Tính tích số tan của $BaSO_4$, biết rằng trong HCl $0,20M$, độ tan của $BaSO_4$ là $3,0.10^{-5}M$.

Lời giải:



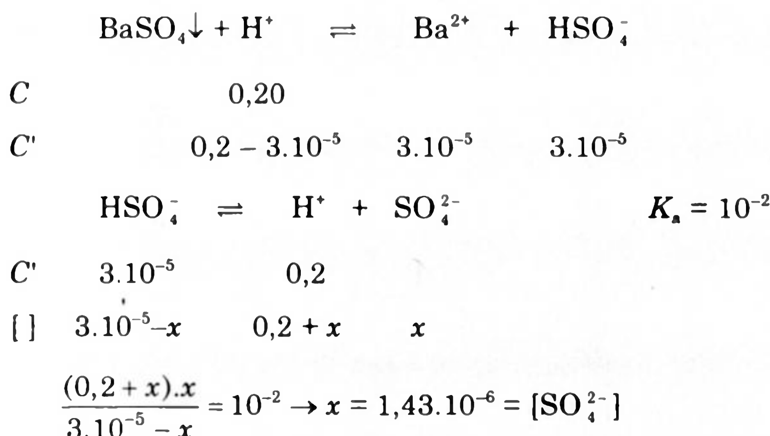
$$BaSO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_S = ? \qquad (1)$$

$\qquad\qquad S \qquad S$



$$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- \qquad K_a^{-1} = 10^2 \qquad (2)$$

Cách 1: Tổ hợp (1) và (2), ta có thể giải gần đúng như sau:



$$BaSO_4\downarrow + H^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + HSO_4^-$$

C 0,20

C' $0{,}2 - 3.10^{-5}$ 3.10^{-5} 3.10^{-5}

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_a = 10^{-2}$$

C' 3.10^{-5} 0,2

[ ] $3.10^{-5} - x$ $0{,}2 + x$ x

$$\frac{(0{,}2 + x).x}{3.10^{-5} - x} = 10^{-2} \rightarrow x = 1{,}43.10^{-6} = [SO_4^{2-}]$$

Vậy $K_S = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 3.10^{-5}.1{,}43.10^{-6} = 4{,}29.10^{-11} = 10^{-10{,}37}$

★*Cách 2:* Tính theo ĐKP với MK là H^+, SO_4^{2-}

$$h = [H^+] = [OH^-] + C_{H^+} - [HSO_4^-] \rightarrow h^2(1 + K_a^{-1}[SO_4^{2-}]) = K_w + C.h \approx C.h$$

$$h = \sqrt{\frac{C.h}{1 + K_a^{-1}[SO_4^{2-}]}} \qquad (3)$$

Bước 1: Chấp nhận $h_0 = C_{H^+} = 0{,}2$; $[SO_4^{2-}]_0 = 3.10^{-5}\,M$, thay vào (3) để tính $h_1 = \sqrt{\dfrac{0{,}2.0{,}2}{1 + 10^2.3.10^{-5}}} = 0{,}1997$

Từ giá trị h_1, tính lại $[SO_4^{2-}]_1$

$$[SO_4^{2-}]_1 = \frac{S}{1 + K_a^{-1}h} = \frac{3.10^{-5}}{1 + 10^2.0{,}1997} = 1{,}43.10^{-6}M$$

Bước 2: Thay $[SO_4^{2-}]_1 = 1{,}43.10^{-6}$ vào (3) để tính lại h_2

$$h_2 = \sqrt{\frac{0{,}2.0{,}1997}{1 + 10^2.1{,}43.10^{-6}}} = 0{,}1998 \approx h_1\text{, kết quả lặp}$$

Vậy $[SO_4^{2-}] = 1{,}43.10^{-6} \rightarrow K_S = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}] = 1{,}43.10^{-6}.3.10^{-5} = 10^{-10{,}37}$.

V.1.22. Cho biết pH của dung dịch bão hoà CaF_2 trong HNO_3 0,020 *M* là 1,78. Tính tích số tan K_S và độ tan *S* của CaF_2 (bỏ qua sự tạo phức proton).

Lời giải:



$$CaF_2\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad K_S \qquad (1)$$

$$\quad S \qquad 2S$$



$$F^- + H^+ \rightleftharpoons HF \qquad K_a^{-1} \qquad (2)$$

Vì $h = 10^{-1,78} = 1,65.10^{-2} \rightarrow \dfrac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}]} = \dfrac{{}^*\beta}{h} = \dfrac{10^{-12,6}}{10^{-1,78}} \ll 1 \rightarrow$ Sự tạo phức hiđroxo của Ca^{2+} là không đáng kể: $S = [Ca^{2+}]$ (3)

Và $\qquad 2S = [F^-] + [HF]$ (4)

Áp dụng ĐKP với MK là H^+, F^-, H_2O ta có:

$$h = [H^+] = C_{H^+} + [OH] - [HF] \approx C_{H^+} - [HF] \rightarrow [HF] = C_{H^+} - h$$

$$\rightarrow [HF] = 0,02 - 1,65.10^{-2} = 3,5.10^{-3}$$

Từ (2): $[F^-] = \dfrac{K_a[HF]}{[H^+]} = \dfrac{10^{-3,17}.3,5.10^{-3}}{1,65.10^{-2}} = 1,434.10^{-4}$

Thay [HF] và [F] vào (4), ta được:

$$S = \frac{1,434.10^{-4} + 3,5.10^{-3}}{2} = 1,82.10^{-3} = [Ca^{2+}]$$

Vậy $\quad S = [Ca^{2+}] = 1,82.10^{-3}$ *M* và $K_S = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2 = 1,82.10^{-3}(1,434.10^{-4})^2$

$K_S = 10^{-10,43}$.

★**V.1.23.** Tính tích số tan của kali hiđrotatrat $KHC_4H_4O_6$ (kí hiệu là KHA), biết độ tan của muối này là 0,5376 *g* trong 100 *g* dung dịch bão hoà ở 20^0C, khối lượng riêng của dung dịch này là 1,001 *g/ml*. Tính thành phần cân bằng trong hệ.

Lời giải:

$$S_{KHA} = \frac{0,5376.1,001}{188,14.100}.1000 = 2,86.10^{-2} M$$

Các quá trình:



$$KHA\downarrow \rightleftharpoons K^+ + HA^- \qquad K_S = ? \qquad (1)$$

$$\qquad S \qquad S$$



$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 10^{-4,38} \qquad (2)$$



$$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A \qquad K_{a1}^{-1} = 10^{2,98} \qquad (3)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (4)$$

$pH = \dfrac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \dfrac{2,98 + 4,38}{2} = 3,68 < 7 \rightarrow$ môi trường axit, có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.

ĐKP với MK là HA^-: $h = [H^+] = [A^{2-}] - [H_2A]$

Hay $$h = K_{a2}[HA^-].h^{-1} - K_{a1}^{-1}[HA^-].h$$

$$\rightarrow h^2(1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]) = K_{a2}[HA^-] \rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{a2}[HA^-]}{1 + K_{a1}^{-1}[HA^-]}} \qquad (5)$$

Trong đó: $$[HA^-] = S.\alpha_{HA^-} = S\frac{K_{a1}h}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}.K_{a2}} \qquad (6)$$

Bước 1: Từ giá trị $h_0 \approx 10^{-3,68}$, ta tính lại $[HA^-]_1$

$$[HA^-]_1 = 2,86.10^{-2}\frac{10^{-6,66}}{10^{-7,36} + 10^{-6,66} + 10^{-7,36}} = 0,02044$$

Thay $[HA^-]_1$ vào (5) để tính lại $h_1 = \sqrt{\dfrac{10^{-4,38}.0,02044}{1 + 10^{2,98}.0,02044}}$

$h_1 = 2,038.10^{-4} = 10^{-3,69}$. Kết quả lặp.

Vậy $[H^+] = 2,038.10^{-4}\,M$; $[HA^-] = 0,02044\,M$; $[A^{2-}] = 4,17.10^{-3}\,M$

$[H_2A] = 3,98.10^{-3}\,M$; $[K^+] = 2,86.10^{-2}\,M$ và $K_S = [K^+][HA^-] = 5,846.10^{-4} = 10^{-3,23}$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

V.1.24. Thiết lập biểu thức tích số tan nhiệt động và tích số tan nồng độ đối với các trường hợp sau:


a) $Cr(OH)_3$

b) Hg_2Cl_2

c) SnS_2


d) $PbCrO_4$

e) $ZnNH_4PO_4$

g) $K_2Zn[Fe(CN)_6]$


h) $Cu_3[AsO_4]_2$

i) $Co[Hg(SCN)_4]$

k) Hg_2CrO_4.

V.1.25. Hãy cho biết ảnh hưởng của các chất đến độ tan S trong nước của các kết tủa sau:

a) NH_3 đến độ tan của $Zn(OH)_2$

b) Na_2S đến độ tan của HgS

c) CH_3COOH đến độ tan $Ba_3(PO_4)_2$

d) NaOH đến độ tan của $Ba_3(AsO_4)_2$

e) Hỗn hợp $K_2Cr_2O_7$ + CH_3COONa đến $BaCrO_4$

g) NH_3 đến độ tan của $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Trả lời: a) tăng; b) nếu S^{2-} ít thì S giảm; nếu S^{2-} nhiều thì S tăng; c) tăng; d) không thay đổi; e) giảm; g) tăng.

V.1.26. Cho biết ảnh hưởng của các chất đến độ tan S của $PbCrO_4$

a) CH_3COONa

b) HCOOH

c) NaOH

d) K_2CrO_4

e) $KHCrO_4$

g) $Na_2C_2O_4$.

Trả lời: a) tăng; b) tăng; c) tăng; d) giảm; e) giảm; g) tăng.

V.1.27. Tính độ tan của $K_2[PtCl_6]$

a) trong nước

b) trong KCl 0,10 M.

Cho: pK_s của $K_2[PtCl_6]$ bằng 4,17 (khi tính coi sự proton hoá và sự phân li của $PtCl_6^{2-}$ là không đáng kể).

Trả lời: a) 0,0257 M; b) $5,49.10^{-3}$ M.

V.1.28. Thực hiện phép tính trong bài **V.1.27** có kể đến hiệu ứng lực ion.

Trả lời: a) 0,0416 M b) 0,0186 M.

V.1.29. Tính độ tan của AgI trong dung dịch bão hoà AgI.

Trả lời: $S = 1,0.10^{-8}$ M.

V.1.30. Tính độ tan của $Ca(IO_3)_2$

a) trong nước

b) trong dung dịch $CaCl_2$ 0,50 *M*

c) trong dung dịch KIO_3 0,22 *M*.

Trả lời: a) $5,61.10^{-3}$ *M*; b) $5,95.10^{-4}$ *M*; c) $1,46.10^{-5}$ *M*.

V.1.31. Tính độ tan của AgSCN ở $I = 0,20$.

Trả lời: $S = 1,43.10^{-6}$ *M*.

★**V.1.32.** Tính độ tan của $Sr(IO_3)_2$ ở $I = 0,10$. Hãy so sánh với độ tan S_0 trong nước khi không kể đến ảnh hưởng của lực ion.

Trả lời: $S_{I=0,1} = 7,4.10^{-3} > S_0 = 4,46.10^{-3}$.

★**V.1.33.** Lắc $CaSO_4$ với dung dịch HCl cho đến bão hoà. Khi cân bằng được $[Ca^{2+}] = 1,6.10^{-3}$ *M*; $[H^+] = 1,0.10^{-2}$ *M*. Tính tích số tan và độ tan trong nước của $CaSO_4$.

Trả lời: $K_S = 1,28.10^{-6}$; $S_0 = 1,13.10^{-3}$ *M*.

V.1.34. Tính độ tan của BaF_2 (bỏ qua sự tạo phức proton HF_2^-):

a) trong dung dịch có pH = 3,00.

b) trong dung dịch bão hoà BaF_2 và tính TPCB của hệ.

Trả lời: a) 0,0132 *M*; b) $S = 7,23.10^{-3}$ *M*; $[H^+] = 2,16.10^{-8}$ *M*;

$[Ba^{2+}] = 7,23.10^{-3}$ *M*; $[F^-] = 1,45.10^{-2}$ *M* và $[HF] = 4,62.10^{-7}$ *M*.

V.1.35. Tính độ tan của NiS ở pH = 9,00. Cho $K_S = 10^{-24}$.

Trả lời: $S = 1,31.10^{-10}$ *M*.

V.1.36. Tính tích số tan của $CaCO_3$ trong dung dịch bão hoà $CaCO_3$, biết rằng độ tan của $CaCO_3$ ở 25°C là $1,30.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: $K_S = 5,05.10^{-9}$.

V.1.37. Tính tích số tan của Ag_2CO_3 trong dung dịch bão hòa Ag_2CO_3. Cho độ tan của muối này ở 25°C là $1,834.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: $K_S = 8,13.10^{-12}$.

V.1.38. Cho độ tan của $Ca(OH)_2$ là $1,10.10^{-2}$ *M*.

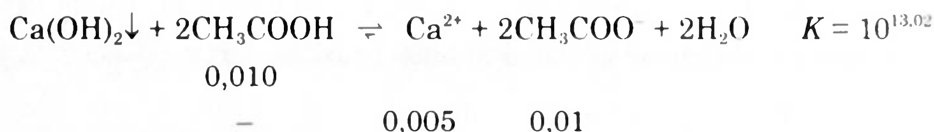
a) Tính tích số tan của $Ca(OH)_2$.

b) Tính pH của dung dịch bão hoà $Ca(OH)_2$.

c) Tính pH của dung dịch bão hoà $Ca(OH)_2$ trong CH_3COOH 0,010 *M*.

Hướng dẫn:

c) Từ cân bằng:



$$Ca(OH)_2\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + 2H_2O \qquad K = 10^{13,02}$$

0,010

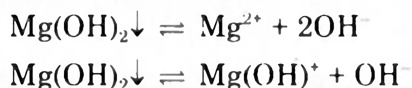
– 0,005 0,01

Xác định TPGH gồm $Ca(OH)_2\downarrow$; Ca^{2+} 0,005 *M*; CH_3COO^- 0,010 *M*, so sánh các cân bằng và tính theo cân bằng tan của $Ca(OH)_2\downarrow$ khi có mặt Ca^{2+} dư.

Trả lời: a) $K_S = 10^{-5,46}$; b) pH = 12,34; c) pH = 12,28.

V.1.39. Tính pH của dung dịch thu được khi thêm 0,050 *mol* NaOH vào 1 *lit* dung dịch $MgCl_2$ 0,010 *M* và $FeCl_3$ 0,010 *M*.

Hướng dẫn: Xác định TPGH gồm $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. So sánh sẽ thấy pH được quyết định bởi cân bằng tan của $Mg(OH)_2$:



$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Mg(OH)^+ + OH^-$$

Hai cân bằng là tương đương. Áp dụng định luật bảo toàn đối với $[OH^-]$ để tính pH.

Trả lời: pH = 10,45.

V.1.40. Tính độ tan của Cu_2S trong dung dịch bão hoà Cu_2S.

Hướng dẫn: Vì $K_S = 10^{-47,6}$ rất nhỏ nên $[Cu^+]$ và $[S^{2-}]$ không đáng kể, do đó có thể chấp nhận pH = 7,00 và tính theo K_s.

Trả lời: $S = 1,007.10^{-14}M$.

V.1.41. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch bão hoà $Fe(OH)_3$.

Hướng dẫn:

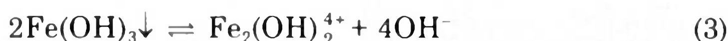
Trong dung dịch bão hoà $Fe(OH)_3$ có các cân bằng chủ yếu:



$$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^- \quad (1)$$



$$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons FeOH^{2+} + 2OH^- \quad (2)$$



$$2Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 4OH^- \quad (3)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4)$$

Việc so sánh 4 cân bằng sẽ cho thấy cân bằng (4) là quyết định pH của dung dịch, do đó $[OH^-] = 10^{-7}$, từ đó tính được nồng độ các ion còn lại.

Trả lời: $[Fe^{3+}] = 10^{-16}$ *M*; $[FeOH^{2+}] = 10^{-11,17}$ *M*; $[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 10^{-20,85}$ *M*;

$[OH^-] = [H^+] = 10^{-7}$*M*.

V.1.42. Cho biết độ tan của CdS trong $HClO_4$ 0,030 *M* là $2,43.10^{-5}$ *M*. Tính tích số tan K_S của CdS. Tính TPCB của dung dịch thu được.

Hướng dẫn:



$$CdS\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S + Cd^{2+} \qquad K = K_S(K_{a1}.K_{a2})^{-1}$$



$$0,03 - 2S \qquad S \qquad S$$

Vì $2S = 2,43.10^{-5}.2 << 0,03$ nên $[H^+] \approx 0,03$ *M*. Môi trường axit nên có thể bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} ($h = [H^+] >> {}^*\beta_{CdOH^+} = 10^{-10,2}$ và $h >> {}^*\beta_{Cd_2OH^{3+}} = 10^{-9,1}$) $\rightarrow S = [Cd^{2+}]$

Từ biểu thức $S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \rightarrow [S^{2-}] = S.\alpha_{S^{2-}}$, từ đó tính được $K_S = [Cd^{2+}][S^{2-}]$.

Trả lời: $K_S = 7,9.10^{-27} = 10^{-26,1}$ *M*; $[Cd^{2+}] = 2,43.10^{-5}$*M*; $[S^{2-}] = 3,25.10^{-22}$ *M*;

$[HS^-] = 7,76.10^{-11}$ *M*; $[H_2S] = 2,43.10^{-5}$ *M*; $[CdOH^+] = 5,13.10^{-14}$ *M*;

$[Cd_2OH^{3+}] = 1,57.10^{-17}$*M*.

★**V.1.43.** Tính độ tan của FeS và thành phần cân bằng trong dung dịch bão hoà FeS.

Hướng dẫn: Tính theo ĐKP với MK là Fe^{2+} và S^{2-}.

Trả lời: S = 8,22.10^{-6} *M*; $[H^+]$ = 1,08.10^{-8} *M*; $[Fe^{2+}]$ = 7,36.10^{-8} *M*; $[FeOH^+]$ = 8,15.10^{-6} *M*; $[S^{2-}]$ = 8,57.10^{-11} *M*; $[HS^-]$ = 7,38.10^{-6} *M*; $[H_2S]$ = 8,38.10^{-7} *M*.

V.1.44. Tính độ tan của FeC_2O_4 trong dung dịch $HClO_4$ 0,30 *M*.

Trả lời: S = 5,76.10^{-2} *M*.

V.1.45. Tính tích số tan điều kiện của CoC_2O_4 ở pH = 3,5. Tính độ tan của CoC_2O_4 ở điều kiện đó.

Trả lời: $K_s^{'}$ = 1,38.10^{-7}; S = 3,72.10^{-4} *M*.

V.1.46. Tính tích số tan điều kiện của $PbCrO_4$ trong dung dịch có pH = 8,22 và $[CH_3COO^-]$ = 1,999.10^{-2} *M*. Tính S của $PbCrO_4$ ở điều kiện đó

Trả lời: $K_s^{'}$ = 3,63.10^{-13}; S = 6,02.10^{-7} *M*.

V.1.47. Tính độ tan của MgC_2O_4 trong dung dịch bão hoà MgC_2O_4. Tính pH của dung dịch .

Trả lời: S = 4,0.10^{-3} *M*; pH = 7,81.

V.1.48. Tính độ tan của tatrat canxi $CaC_4H_4O_6$ (kí hiệu là CaT) trong dung dịch HCl 0,020 *M*. Cho biết K_S = 7,7.10^{-5}; đối với axit tatric H_2T có pK_{a1} = 2,96 ; pK_{a2} = 4,16; $\lg {}^*\beta_{CaOH^+}$ = –12,8.

Trả lời: S = 2,04.10^{-2} *M*.

★**V.1.49.** Tính độ tan trong nước và pH của dung dịch nước bão hoà $MgNH_4PO_4$, biết $K_S = 10^{-12,6}$.

Hướng dẫn: Tính theo ĐKP.

Trả lời: S = 7,09.10^{-4} *M*; pH = 10,00.

★**V.1.50.** Tính tích số tan của $Pb_3(PO_4)_2$, biết độ tan của $Pb_3(PO_4)_2$ ở 20^0C là 1,6.10^{-7} *M*.

Hướng dẫn: Tính lặp theo ĐKP.

Trả lời: $K_S^{'}$ = 3,11.10^{-43}.

★**V.1.51.** Tính độ tan của $Fe_3(PO_4)_2$ và pH của dung dịch bão hoà.

Hướng dẫn: Tính theo ĐKP với MK là Fe^{2+} và PO_4^{3-}.

Trả lời: $S = 1,831.10^{-3}M$; pH = 7,31.

★**V.1.52.** Tính độ tan trong nước và cân bằng trong dung dịch bão hoà của $Ca_3(PO_4)_2$

Hướng dẫn: Tính lặp theo ĐKP.

Trả lời: $S = 1,027.10^{-5}M$; $[Ca^{2+}] = 3S = 3,08.10^{-5}M$; $[H^+] = 4,83.10^{-10}M$;

$[PO_4^{3-}] = 2,02.10^{-8}M$; $[HPO_4^{2-}] = 2,04.10^{-5}M$; $[H_2PO_4^-] = 1,6.10^{-7}M$;

$[H_3PO_4] = 1,09.10^{-14}M$.

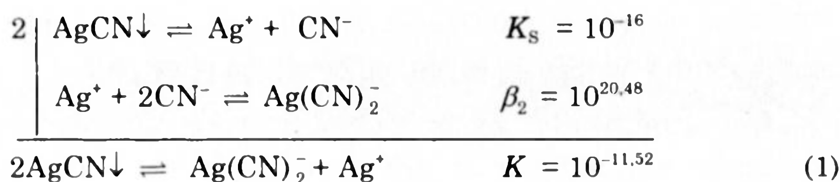
★**V.1.53.** Tính tích số tan của Ag_3AsO_4, biết độ tan của muối này ở nhiệt độ thường là $8,5.10^{-4}$ *g*/100 *ml* nước.

Hướng dẫn: Tính lặp theo ĐKP.

Trả lời: $K_S = 1,74.10^{-20}$.

★**V.1.54.** Tính độ tan của AgCN trong dung dịch nước bão hoà AgCN, biết rằng trong hệ có sự hình thành các phức xiano của Ag^+: $Ag(CN)_2^-$; $Ag(CN)_3^{2-}$; $Ag(CN)_4^{3-}$.

Hướng dẫn:



$$2 \mid AgCN\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_S = 10^{-16}$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \qquad \beta_2 = 10^{20,48}$$

$$2AgCN\downarrow \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + Ag^+ \qquad K = 10^{-11,52} \qquad (1)$$

Từ (1) tính $[Ag^+]$ và từ đó tính được $[CN^-]$, nồng độ các phức $[Ag(CN)_3^{2-}]$; $[Ag(CN)_4^{3-}]$ và *S*. Hoặc có thể tính theo ĐKP.

Trả lời: $S = 3,48.10^{-6}M$.

§V.2. SỰ KẾT TỦA CÁC CHẤT ÍT TAN TỪ DUNG DỊCH QUÁ BÃO HOÀ VÀ SỰ HOÀ TAN CÁC KẾT TỦA KHÓ TAN TRONG NƯỚC

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

1. Tích số ion của hợp chất ít tan là tích nồng độ các ion trước khi xảy ra phản ứng kết tủa, có biểu thức giống biểu thức tích số tan:

$$C_M^m . C_A^n \neq K_S$$

2. Nếu tích số ion bé hơn K_S, ta có dung dịch chưa bão hòa, kết tủa chưa xuất hiện, hợp chất còn có thể tan tiếp tục. Nghĩa là ***điều kiện không có kết tủa*** là:

$$C_M^m . C_A^n < K_S$$

3. Nếu tích số ion lớn hơn K_S, ta có dung dịch quá bão hòa và ***điều kiện xuất hiện kết tủa*** là:

$$C_M^m . C_A^n > K_S$$

4. Thông thường có thể chấp nhận 1 ion nào đó được coi là kết tủa hoàn toàn nếu nồng độ của ion đó còn lại $<< 1{,}0.10^{-6} M$.

5. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến việc làm kết tủa hoàn toàn, ví dụ lượng thuốc thử dư, pH, sự có mặt của chất tạo phức phụ.

6. Qúa trình hoà tan ngược với quá trình kết tủa. Muốn có quá trình hoà tan xảy ra, cần làm giảm tích số ion của hợp chất ít tan đến mức bé hơn tích số tan bằng các cách sau:

– Hoà tan bằng axit và kiềm;

– Hoà tan bằng thuốc thử tạo phức;

– Hoà tan bằng thuốc thử oxi hoá – khử;

– Hoà tan bằng cách chuyển chúng sang hợp chất dễ tan hơn.

V.2.1. Trộn 5,00 *ml* $H_2C_2O_4$ 0,040 *M* với 5,00 *ml* $SrCl_2$ 0,080 *M*. Cho biết hiện tượng xảy ra.

Lời giải:

$$C_{H_2C_2O_4} = \frac{0,04.5}{10} = 0,020\,M$$

$$C_{Sr^{2+}} = \frac{0,08.5}{10} = 0,040\,M$$



Cân bằng: $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ $\qquad K_{a1} = 10^{-1,25}$ $\qquad$ (1)



$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$ $\qquad K_{a2} = 10^{-4,27}$ $\qquad$ (2)

Do $K_{a1} = 10^{-1,25} >> K_{a2} = 10^{-4,27}$, có thể coi (1) là chủ yếu:



$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ $\qquad K_{a1} = 10^{-1,25}$

C $\qquad$ 0,020

[ ] $\qquad$ $0,02 - x$ $\qquad x \qquad x$

$\rightarrow [H^+] = [HC_2O_4^-] = x$

Từ (2) ta có : $[C_2O_4^{2-}] = K_{a2}.\dfrac{[HC_2O_4]}{[H^+]} = K_{a2} = 10^{-4,27}\,M$

Xét tích số ion: $C_{Sr^{2+}}.C_{C_2O_4^{2-}} = 0,040.10^{-4,27} = 2,15.10^{-6} > K_S = 10^{-6,4}$. Vậy có kết tủa SrC_2O_4 xuất hiện.

V.2.2. Tính % Ca^{2+} đã chuyển vào kết tủa CaF_2 khi hoà tan 0,290 g KF trong 0,5 *lit* dung dịch $CaCl_2$ $4,00.10^{-3}\,M$.

Lời giải:

$$C_{F^-} = C_{KF} = \frac{0,29}{58.0,5} = 0,010M$$



$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons CaF_2\downarrow$ $\qquad K_s^{-1} = 10^{10,41}$

0,004 $\qquad$ 0,01

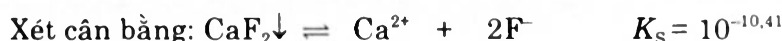
– $\qquad$ 0,002

TPGH: $CaF_2\downarrow$, F^- 0,002 *M*



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad K_b = 10^{-14}/10^{-3,17} = 10^{-10,83}$$

K_b rất bé, nghĩa là sự proton hoá của F^- không đáng kể



Xét cân bằng: $CaF_2\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad K_S = 10^{-10,41}$

0,002

$S \qquad 0,002+2S$

$$(0,002 + 2S)^2S = 10^{-10,41}. \text{ Giả thiết } S << 0,001 \rightarrow S = \frac{10^{-10,41}}{(0,002)^2}$$

$S = 9,73.10^{-6} << 0,001$ (thoả mãn).

Vì ${}^*\beta_{CaOH^+} = 10^{-12,60}$ rất nhỏ nên có thể bỏ qua sự tạo phức hiđroxo

$\rightarrow [Ca^{2+}] = S = 9,73.10^{-6}$.

Vậy % Ca^{2+} đã chuyển vào kết tủa là: $\dfrac{C_{Ca^{2+}} - [Ca^{2+}]}{C_{Ca^{2+}}}.100\% = 99,76\%$

V.2.3. Trộn 1,00 *ml* $MgCl_2$ 0,0010 *M* với 1,00 *ml* NH_3 0,010 *M*. Có kết tủa $Mg(OH)_2$ không? Tính pH của dung dịch thu được. Cho $pK_S = 10,9$.

Lời giải:

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{0,001}{2} = 5,0.10^{-4}\,M$$

$$C_{NH_3} = \frac{0,01}{2} = 5,0.10^{-3}\,M$$



Cân bằng: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$

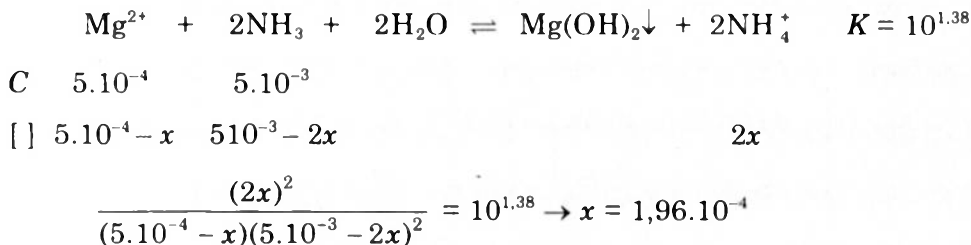
$C' \quad 5.10^{-3}$

$C \quad 5.10^{-3}-x \qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{5.10^{-3} - x} = 10^{-4,76} \rightarrow x^2 + 1,74.10^{-5}x - 8,7.10^{-8} = 0$$

$\rightarrow x = [OH^-] = 2,86.10^{-4}\,M$. Vì $\lg {}^*\beta_{MgOH^+} = -12,8$ nhỏ nên bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của ion Mg^{2+}.

Xét tích số ion: $C_{Mg^{2+}}.C^2_{OH^-} = 5.10^{-4}.(2,86.10^{-4})^2 = 10^{-10,39} > K_S$. Vậy $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa theo phương trình phản ứng sau:



$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \qquad K = 10^{1,38}$$

$C \quad 5.10^{-4} \qquad 5.10^{-3}$

$[\ ] \quad 5.10^{-4} - x \qquad 510^{-3} - 2x \qquad\qquad 2x$

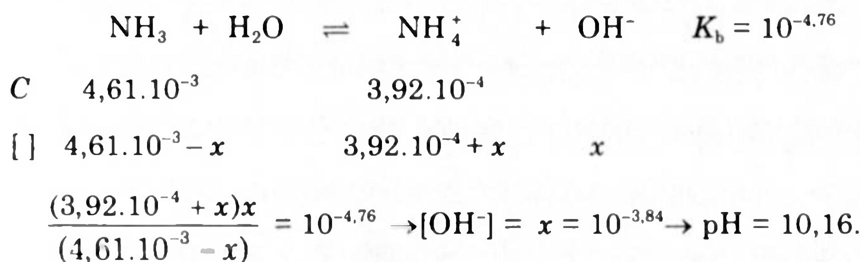
$$\frac{(2x)^2}{(5.10^{-4} - x)(5.10^{-3} - 2x)^2} = 10^{1,38} \rightarrow x = 1,96.10^{-4}$$

Vậy $[NH_4^+] = 2x = 3,92.10^{-4}M$; $[NH_3] = 4,61.10^{-3}M$; $[Mg^{2+}] = 3,04.10^{-4}M$

Vì $^*\beta_{MgOH^+} = 10^{-12,8}$ nhỏ nên pH của hệ được quyết định bởi hệ đệm $NH_4^+ - NH_3$:

$$pH = 9,24 + \lg\frac{4,61.10^{-3}}{3,92.10^{-4}} = 10,31 \rightarrow [H^+] = 10^{-10,31}, [OH^-] = 10^{-3,69}$$

$[OH^-] = 10^{-3,69} \approx C_a = 3,92.10^{-4}$ nên giá trị pH tính theo công thức trên không thoả mãn. Để đánh giá chính xác pH của hệ, chúng ta tính theo ĐLTDKL áp dụng cho cân bằng:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 10^{-4,76}$$

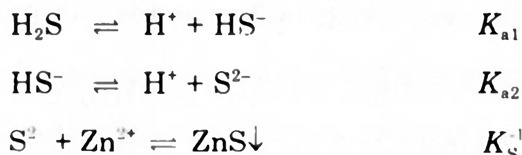
$C \quad 4,61.10^{-3} \qquad 3,92.10^{-4}$

$[\ ] \quad 4,61.10^{-3} - x \qquad 3,92.10^{-4} + x \qquad x$

$$\frac{(3,92.10^{-4} + x)x}{(4,61.10^{-3} - x)} = 10^{-4,76} \rightarrow [OH^-] = x = 10^{-3,84} \rightarrow pH = 10,16.$$

V.2.4. Tính nồng độ HCl phải thiết lập trong dung dịch $ZnCl_2$ 0,10 *M* sao cho khi bão hoà dung dịch này bằng H_2S ($C_{H_2S} = 0,10\ M$) thì không có kết tủa ZnS tách ra.

Lời giải:



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_{a1}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2}$$

$$S^{2-} + Zn^{2+} \rightleftharpoons ZnS\downarrow \qquad K_S^{-1}$$

Điều kiện để không có kết tủa ZnS tách ra:

$C_{S^{2-}}.C_{Zn^{2+}} < K_S$ (Vì môi trường axit nên bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Zn^{2+}) $\rightarrow C_{S^{2-}} < \dfrac{K_S}{C_{Zn^{2+}}}$ (1)

Mặt khác từ cân bằng phân li của H_2S, ta có:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.[H_2S]}{[H^+]^2} \quad (2)$$

Từ (1) và (2): $\dfrac{K_{a1}.K_{a2}.[H_2S]}{[H^+]^2} < \dfrac{K_S}{C_{Zn^{2+}}}$

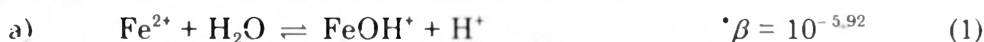
$$\rightarrow [H^+] > \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}.[H_2S].C_{Zn^{2+}}}{K_S}} = \sqrt{\frac{10^{-19,92}.0,1.0,1}{10^{-21,6}}}$$

$$\rightarrow C_{H^+} = [H^+] > 10^{-0,16} M = 0,692\ M.$$

V.2.5. Tính pH bắt đầu kết tủa, kết tủa được 99,0% và kết tủa hoàn toàn ion Fe^{2+} dưới dạng $Fe(OH)_2$ từ dung dịch $Fe(ClO_4)_2$ 0,001 *M*.

Lời giải:

a)



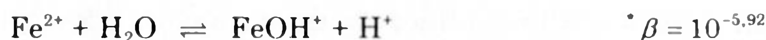
$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-5,92} \qquad (1)$



$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2\downarrow \qquad K_S^{-1} = 10^{15,1} \qquad (2)$

Điều kiện để bắt đầu kết tủa $Fe(OH)_2$:

$C_{OH^-} > \sqrt{\dfrac{K_S}{C'_{Fe^{2+}}}}$ trong đó $C'_{Fe^{2+}}$ được tính từ (1):



$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-5,92}$

$C \qquad 0,001$

$C' \qquad 0,001 - x \qquad\qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{0,001 - x} = 10^{-5,92} \rightarrow x = 3,4.10^{-5} \rightarrow C'_{Fe^{2+}} = 0,001 - x = 9,66.10^{-4}\ M$$

Vậy điều kiện để bắt đầu có kết tủa $Fe(OH)_2$ là:

$$C'_{OH^-} > \sqrt{\frac{10^{-15,1}}{9,66.10^{-4}}} = 2,82.10^{-8} = 10^{-7,55} \rightarrow pH > 6,45$$

b) Để kết tủa được 99,0% lượng $Fe^{2+} \rightarrow C_{Fe^{2+}} = 0,001.1\% = 1,0.10^{-5} M$

Tương tự áp dụng ĐLTDKL cho (1) ta tính được $C'_{Fe^{2+}} = 7,08.10^{-6} M$

$$C'_{OH^-} > \sqrt{\frac{10^{-15,1}}{7,08.10^{-6}}} = 10^{-4,98} \rightarrow pH > 9,02$$

c) Để kết tủa hoàn toàn Fe^{2+}: $[Fe^{2+}] + [FeOH^+] \leq 10^{-6}$

$$\rightarrow \frac{K_S}{[OH^-]^2}\left(1 + \frac{{}^*\beta}{[H^+]}\right) \leq 10^{-6} \rightarrow pH \geq 12,98$$

V.2.6. Thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào 25,00 *ml* hỗn hợp gồm KCl 0,010 *M*; KBr 0,050 *M*; KSCN 0,10 *M* và K_2CrO_4 0,0120 *M*. Khi bắt đầu xuất hiện kết tủa đỏ gạch của Ag_2CrO_4 thì hết 35,20 *ml* dung dịch $AgNO_3$. Tính C_{AgNO_3}.

Cho biết: pK_S của các kết tủa AgCl, AgBr, AgSCN và Ag_2CrO_4 lần lượt là: 10,0; 13,0; 12,0; 12,0; $pK_{a(HCrO_4^-)} = 6,5$.

Lời giải:

Đánh giá khả năng proton hoá của CrO_4^{2-}:



$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \qquad K_b = 10^{-7,5}$$

$$C' \quad 0,012 - x \qquad\qquad x \qquad x$$

$\frac{x^2}{0,012 - x} = 10^{-7,5} \rightarrow x = 1,95.10^{-5} \ll 0,012$, nghĩa là quá trình proton hoá của CrO_4^{2-} xảy ra không đáng kể. $C'_{CrO_4^{2-}} = 0,012\ M$.

Xét thứ tự xuất hiện các kết tủa:

Điều kiện kết tủa AgCl: $C_{Ag^+(1)} > \frac{10^{-10}}{0,010} = 1,0.10^{-8} M$

Điều kiện kết tủa AgBr: $C_{Ag^+(2)} > \frac{10^{-13}}{0,050} = 2,0.10^{-12} M$

Điều kiện kết tủa của AgSCN: $C_{Ag^+(3)} > \dfrac{10^{-12}}{0,10} = 1,0.10^{-11}\,M$

Điều kiện kết tủa Ag_2CrO_4: $C_{Ag^+(4)} > \sqrt{\dfrac{10^{-12}}{0,012}} = 10^{-5,04}\,M$

Như vậy kết tủa AgBr xuất hiện trước, sau đến kết tủa AgSCN, đến AgCl và cuối cùng là kết tủa Ag_2CrO_4.

Thực chất khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa, $C_{CrO_4^{2-}} = \dfrac{0,012.25}{25 + 35,2}$

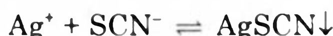
Lúc đó để bắt đầu kết tủa Ag_2CrO_4 thì:

$$C_{Ag^+} = \sqrt{\frac{10^{-12}(25 + 35,2)}{0,012.25}} = 10^{-4,85}$$

và $[Cl^-] = \dfrac{10^{-10}}{10^{-4,85}} = 10^{-5,15} < S_{AgCl}$ trong dung dịch bão hoà $= \sqrt{K_S} = 10^{-5}$,

nghĩa là AgCl đã kết tủa hết.


Phương trình phản ứng: $Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr\downarrow$


$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow$


$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$

Số *mmol* Ag^+ = số *mmol* Br^- + số *mmol* SCN^- + số *mmol* Cl^-

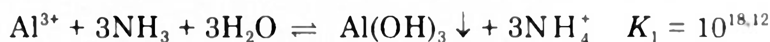
(Coi lượng Ag^+ đi vào Ag_2CrO_4 khi bắt đầu kết tủa là không đáng kể)

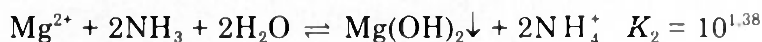
$32,5.C_{AgNO_3} = 25(0,010 + 0,050 + 0,10) \rightarrow C_{AgNO_3} = 0,123\,M$.

V.2.7. Đánh giá khả năng tách Mg^{2+} ra khỏi Al^{3+} bằng NH_3 từ hỗn hợp gồm $MgCl_2$ 0,010 *M* và $AlCl_3$ 0,010 *M*.

Lời giải:

Phương trình phản ứng:


$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ \quad K_1 = 10^{18,12}$


$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \quad K_2 = 10^{1,38}$

Như vậy kết tủa $Al(OH)_3$ và $Mg(OH)_2$ đều xuất hiện và vì $K_1 >> K_2$ nên $Al(OH)_3$ kết tủa trước.

Hoặc xét điều kiện kết tủa $Al(OH)_3$ và $Mg(OH)_2$:

Trước khi tham gia phản ứng tạo kết tủa, nồng độ $C'_{Al^{3+}}$ của Al^{3+} được tính như sau (bỏ qua quá trình tạo phức hiđroxo của Mg^{2+} vì $^*\beta_{MgOH^+} = 10^{-12,8}$ nhỏ).



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+ \qquad {}^*\beta_{AlOH^{2+}} = 10^{-4,3}$$

C 0,01

C' $0,01 - x$ x x

$$\rightarrow x = 6,83.10^{-4} \text{ và } C'_{Al^{3+}} = 9,32.10^{-3}\,M$$

Điều kiện để có kết tủa $Al(OH)_3$:

$$C_{OH^-(1)} > \sqrt[3]{\frac{10^{-32,4}}{9,32.10^{-3}}} = 7,53.10^{-11}$$

Điều kiện kết tủa $Mg(OH)_2$:

$$C_{OH^-(2)} > \sqrt{\frac{10^{-10,9}}{0,01}} = 10^{-4,45}$$

$C_{OH^-(1)} << C_{OH^-(2)}$, nghĩa là $Al(OH)_3$ kết tủa trước

Khi $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa:

$[OH^-] = \sqrt{\dfrac{10^{-10,9}}{0,01}} = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-32,4}}{[Al^{3+}]}} \rightarrow [Al^{3+}] = 10^{-19,05} << 10^{-6}\,M$, $Al(OH)_3$ đã kết tủa hoàn toàn, do đó tách được Mg^{2+} ra khỏi hỗn hợp.

Hoặc có thể tính như sau: khi $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa:



$$Al(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^- \qquad K_{S1} = 10^{-32,4}$$



$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow \qquad K_{S2}^{-1} = 10^{10,9}$$



$$2Al(OH)_3\downarrow + 3Mg^{2+} \rightleftharpoons 3Mg(OH)_2\downarrow + 2Al^{3+} \qquad K = 10^{-32,1}$$

C 0,01

[ ] $0,01 - 3x$ $2x$

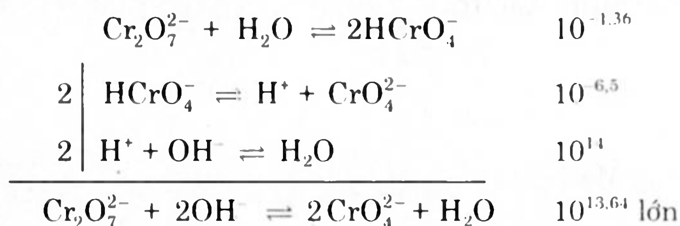
$$\frac{(2x)^2}{(0,01-3x)^3} = 10^{-32,1} \rightarrow [Al^{3+}] = 2x = 10^{-19,05} << 10^{-6}$$, nghĩa là $Al(OH)_3$ đã kết tủa hoàn toàn!

★V.2.8. Tính cân bằng trong hệ gồm $Ba(NO_3)_2$ 0,010 *M*; $Sr(NO_3)_2$ 0,010 *M*; NaOH 0,030 *M* và $K_2Cr_2O_7$ 0,010 *M*.

Lời giải:

Vì $^*\beta_{BaOH^+} = 10^{-12,8}$ và $^*\beta_{SrOH^+} = 10^{-13,18}$ nhỏ nên các quá trình tạo phức hiđroxo của Ba^{2+} và Sr^{2+} có thể bỏ qua.

$C'_{CrO_4^{2-}}$ được tính từ sự tổ hợp cân bằng:



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \qquad 10^{-1,36}$$

$$2 \mid HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-} \qquad 10^{-6,5}$$

$$2 \mid H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad 10^{14}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O \qquad 10^{13,64} \text{ lớn}$$

C 0,01 0,03

C' – 0,01 0,02

TPGH: CrO_4^{2-} 0,020 *M*; OH^- 0,010 *M*; Ba^{2+} 0,010 *M*; Sr^{2+} 0,010 *M*

So sánh một cách tương đối ta thấy:

$C'_{CrO_4^{2-}}.C_{Ba^{2+}} > K_{S(BaCrO_4)} = 10^{-9,93} \rightarrow$ có kết tủa $BaCrO_4$

$C'_{CrO_4^{2-}}.C_{Sr^{2+}} > K_{S(SrCrO_4)} = 10^{-4,65} \rightarrow$ có kết tủa $SrCrO_4$

Vì $C_{Ba^{2+}} = C_{Sr^{2+}}$ mà $K_{s(BaCrO_4)} < K_{s(SrCrO_4)}$ nên $BaCrO_4$ sẽ kết tủa trước:



$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons BaCrO_4\downarrow \qquad 10^{9,93}$$

0,01 0,02

– 0,01



$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons SrCrO_4\downarrow \qquad 10^{4,65}$$

0,01 0,01

– –

TPGH: OH^- 0,010 M; $BaCrO_4\downarrow$, $SrCrO_4\downarrow$

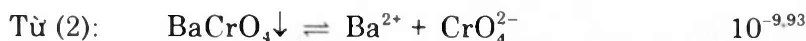

Cân bằng: $SrCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Sr^{2+} + CrO_4^{2-}$ $\qquad 10^{-4,65}$ (1)


$BaCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$ $\qquad 10^{-9,93}$ (2)

So sánh (1) và (2) ta thấy CrO_4^{2-} do (1) phân li ra là chủ yếu:


$SrCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Sr^{2+} + CrO_4^{2-}$ $\qquad 10^{-4,65}$

$\rightarrow [Sr^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = \sqrt{10^{-4,65}} = 10^{-2,325}$


Từ (2): $BaCrO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$ $\qquad 10^{-9,93}$

$\qquad 10^{-2,325}$

$x \qquad 10^{-2,325}+x$

$(10^{-2,325} + x)\, x = 10^{-9,93} \rightarrow [Ba^{2+}] = x = 2,48.10^{-8} << [Sr^{2+}] = 10^{-2,33}$ (hợp lí).

★**V.2.9.** Cho H_2S đi qua dung dịch $FeSO_4$ $2,0.10^{-3}$ M và HCOOH 0,20 M đến bão hoà ($C_{H_2S} = 0,1$ M). Cho biết hiện tượng.

Lời giải:

Các quá trình:


$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$

$\qquad 0,002 \qquad 0,002$


$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\qquad K_a = 10^{-3,75}$ (1)


$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\qquad K_{a1} = 10^{-7,02}$ (2)


$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\qquad K_{a2} = 10^{-12,90}$ (3)


$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$ $\qquad {}^*\beta = 10^{-5,92}$ (4)


$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$ $\qquad K^{-1} = 10^2$ (5)


$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (6)

So sánh (1), (2), (3), (4) và (6) ta thấy:

$K_a.C_{HCOOH} >> K_{a1}.C_{H_2S} > {}^*\beta C_{Fe^{2+}} >> K_{a2}.C_{H_2S} > K_w$, nên có thể coi trong hệ chủ yếu xảy ra quá trình (1) và (5).

ĐKP với MK là HCOOH và SO_4^{2-}:

$$h = [H^+] \approx [HCOO^-] - [HSO_4^-] \rightarrow h \approx \sqrt{\frac{K_a[HCOOH]}{1 + K^{-1}.[SO_4^{2-}]}} \quad (7)$$

Bước 1: Chấp nhận: $[i]_o = C_i \rightarrow h_1 \approx \sqrt{\frac{10^{-3,75}.0,2}{1 + 10^2.0,002}} = 5,44.10^{-3}$

Từ $h_1 = 5,44.10^{-3}M$, tính lại $[HCOOH]_1 = 0,2\frac{5,44.10^{-3}}{5,44.10^{-3} + 10^{-3,75}} = 0,194\,M$

và $[SO_4^{2-}]_1 = 0,002\frac{10^{-2}}{10^{-2} + 5,44.10^{-3}} = 1,3.10^{-3}M.$

Bước 2: Thay $[HCOOH]_1$ và $[SO_4^{2-}]_1$ vào (7) để tính lại h_2:

$$h_2 = \sqrt{\frac{10^{-3,75}.0,194}{1 + 10^2.0,0013}} = 5,53.10^{-3}$$

Tính lại $[HCOOH]_2 = 0,2.\frac{5,53.10^{-3}}{5,53.10^{-3} + 10^{-3,75}} \approx 0,194 = [HCOOH]_1$

và $[SO_4^{2-}]_2 = 0,002\frac{10^{-2}}{10^{-2} + 5,53.10^{-3}} = 1,2910^{-3} \approx [SO_4^{2-}]_1$

Kết quả lặp. Vậy $h = [H^+] = 5,53.10^{-3} \approx 10^{-2,26}$

Kiểm tra: $[HCOO^-] = 0,2 - 0,194 = 0,006$

$$[HS^-] = \frac{10^{-7,02}.0,1}{5,53.10^{-3}} = 1,73.10^{-6}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{2.10^{-3}}{1 + 10^{-5,92}.10^{2,26}} = 2.\ 10^{-3}$$

$$\rightarrow [FeOH^+] = [Fe^{2+}]\ {}^*\beta h^{-1} = 2.10^{-3}.10^{-5,92}.10^{2,26} = 4,35.10^{-7}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2}[HS^-]}{h} = 10^{-16,4} \text{ (hoặc } [S^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}.0,1}{h^2}\text{)}$$

Rõ ràng $[HCOO^-] >> [HS^-] > [FeOH^+] >> [S^{2-}] >> [OH^-]$, tức là cách giải gần đúng trên hoàn toàn hợp lí.

$C'_{Fe^{2+}}.C'_{S^{2-}} = 2.10^{-3}.10^{-16,4} < K_s = 10^{-17,2}$. Vậy không xuất hiện kết tủa FeS trong hỗn hợp trên.

V.2.10. Cho H_2S lội qua dung dịch chứa Cd^{2+} 0,010 *M* và Zn^{2+} 0,010 *M* đến bão hoà $(C_{H_2S} = 0,1M)$.

a) Hãy xác định giới hạn pH phải thiết lập trong dung dịch sao cho xuất hiện kết tủa CdS mà không có kết tủa ZnS.

b) Thiết lập khu vực pH tại đó chỉ còn 0,1% Cd^{2+} trong dung dịch mà Zn^{2+} vẫn không bị kết tủa.

Lời giải:


$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_{a1} = 10^{-7,02}$$


$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_{a2} = 10^{-12,90}$$

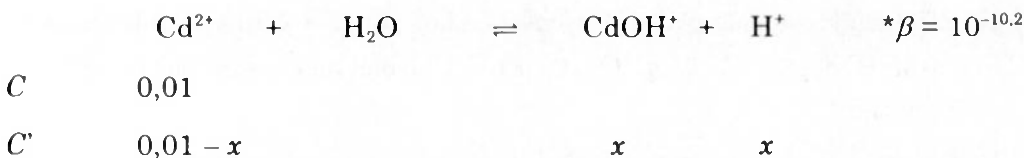

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CdS\downarrow \qquad K_{s1}^{-1} = 10^{26}$$


$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS\downarrow \qquad K_{s2}^{-1} = 10^{21,6}$$

a) Vì $C_{Zn^{2+}} = C_{Cd^{2+}}$, mà $K_{S1} = 10^{-26} < K_{S2} = 10^{-21,6}$ nên CdS sẽ kết tủa trước.

Điều kiện để có kết tủa CdS:

$C_{S^{2-}(1)} > \dfrac{K_{s1}}{C'_{Cd^{2+}}}$, trong đó $C'_{Cd^{2+}}$ được tính từ cân bằng tạo phức hiđroxo của Cd^{2+}:


$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-10,2}$$

C	0,01					
C'	$0,01 - x$			x		x

$$\frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-10,2} \rightarrow x = 10^{-6,1} \rightarrow C'_{Cd^{2+}} \approx 0,01M$$

$$\rightarrow C_{S^{2-}(1)} > \frac{10^{-26}}{0,01} = 10^{-24}M \qquad (1)$$

Điều kiện để không có kết tủa ZnS là:

$$\rightarrow C_{S^{2-}(2)} < \frac{K_{s2}}{C'_{Zn^{2+}}}$$. Việc tính tương tự cho thấy sự tạo phức hiđroxo của Zn^{2+} cũng không đáng kể $\rightarrow C'_{Zn^{2+}} \approx 0,01\ M$.

$$\rightarrow C_{S^{2-}} < \frac{10^{-21,6}}{0,01} = 10^{-19,6} \qquad (2)$$

Từ (1) và (2) ta có giới hạn pH cần phải thiết lập sao cho :

$$10^{-24} < C_{S^{2-}} < 10^{-19,6}.$$

Hay: $$10^{-24} < \frac{K_{a1}.K_{a2}.[H_2S]}{[H^+]^2} < 10^{-19,6}$$

$$\rightarrow 10^{-0,66} < h < 10^{1,54}$$

$$0,66 > pH > -1,54$$

b) Khi $[Cd^{2+}] = 0,01\frac{0,1}{100} = 1,0.10^{-5}\,M$

Điều kiện để kết tủa được 99,9% Cd^{2+} là:

$$C_{S^{2-}} > \frac{10^{-26}}{10^{-5}} = 10^{-21}$$

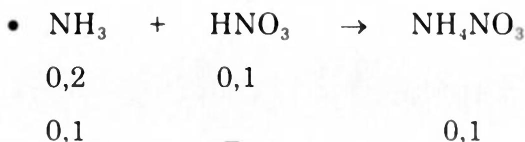
Vậy khu vực pH tại đó chỉ còn 0,1% Cd^{2+} trong dung dịch mà Zn^{2+} vẫn chưa bị kết tủa là: $10^{-21} < C_{S^{2-}} < 10^{-19,6}$

$$10^{-0,66} < h < 10^{0,04},\ \text{hay}\ 0,04 < pH < 0,66$$

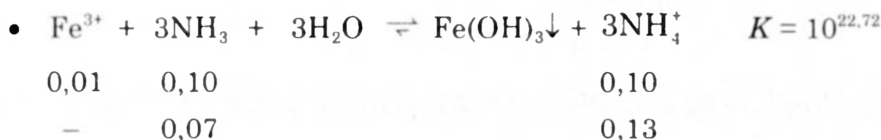
V.2.11. Thêm NH_3 đến nồng độ 0,20 *M* vào hỗn hợp gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,010 *M*; $AgNO_3$ 0,020 *M*; HNO_3 0,10 *M*; $Mg(NO_3)_2$ 0,010 *M*. Cho biết hiện tượng (bỏ qua sự thay đổi thể tích).

Lời giải:

Khi thêm NH_3 vào hỗn hợp có các phản ứng:



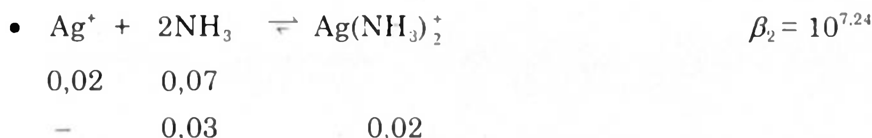
• NH_3	+ HNO_3	$\rightarrow$	NH_4NO_3
0,2	0,1		
0,1	–		0,1



- $Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$ $\quad K = 10^{22,72}$

  0,01 $\quad$ 0,10 $\quad$ 0,10

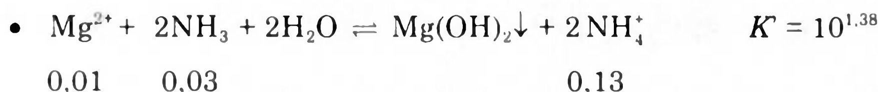
  – $\quad$ 0,07 $\quad$ 0,13



- $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $\quad \beta_2 = 10^{7,24}$

  0,02 $\quad$ 0,07

  – $\quad$ 0,03 $\quad$ 0,02



- $Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$ $\quad K' = 10^{1,38}$

  0,01 $\quad$ 0,03 $\quad$ 0,13

Do $K' = 10^{1,38}$ nhỏ nên cần phải đánh giá khả năng kết tủa $Mg(OH)_2$.

Từ TPGH: Mg^{2+} 0,010 M; NH_3 0,030 M; NH_4^+ 0,13 M; $Ag(NH_3)_2^+$ 0,020 M do đó pH của dung dịch có thể tính gần đúng theo hệ đệm $NH_4^+ - NH_3$ (Vì $^*\beta_{MgOH^+}$ nhỏ và phức $Ag(NH_3)_2^+$ tương đối bền):

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} = 9,24 + \lg\frac{0,030}{0,13} = 8,60$$

Kiểm tra: $[H^+] = 10^{-8,6} < [OH^-] = 10^{-5,4} << C_b < C_a$. Cách giải trên là hợp lí. Vậy $[OH^-] = 10^{-5,4}$

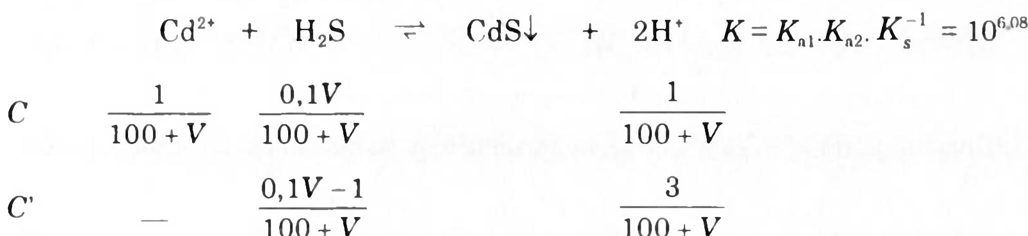
$C_{Mg^{2+}}.C_{OH^-}^2 = 10^{-2}(10^{-5,4})^2 = 10^{-12,8} < K_{s(Mg(OH)_2)} = 10^{-10,9}$, do đó không có kết tủa $Mg(OH)_2$, chỉ có kết tủa màu đỏ nâu của $Fe(OH)_3$.

V.2.12. Tính số *ml* dung dịch H_2S 0,10 M phải thêm vào 100,00 *ml* hỗn hợp gồm $CdCl_2$ 0,010 M và HCl 0,010 M để giảm nồng độ Cd^{2+} xuống $1,0.10^{-6}M$. (Khi tính bỏ qua sự tạo phức cloro của Cd^{2+}).

Lời giải:

Gọi thể tích của H_2S là *V ml*

Phản ứng tạo kết tủa :



$$Cd^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CdS\downarrow + 2H^+ \quad K = K_{a1}.K_{a2}.K_s^{-1} = 10^{6,08}$$

C $\quad \frac{1}{100+V} \quad \frac{0,1V}{100+V} \quad \frac{1}{100+V}$

C' $\quad$ — $\quad \frac{0,1V-1}{100+V} \quad \frac{3}{100+V}$

TPGH: $H_2S\ \dfrac{0,1V-1}{100+V}\ M$; $H^+\ \dfrac{3}{100+V}\ M$; $CdS\downarrow$

Vì môi trường axit nên quá trình tạo phức hiđroxo của Cd^{2+} và sự phân li của H_2S là không đáng kể.

Xét cân bằng:

$$CdS\downarrow \quad + \quad 2H^+ \quad \rightleftharpoons \quad Cd^{2+} \quad + \quad H_2S \qquad 10^{-6,08}$$

C $\qquad \dfrac{3}{100+V} \qquad\qquad\qquad \dfrac{0,1V-1}{100+V}$

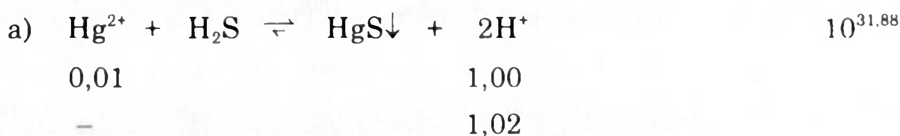
[ ] $\qquad \left(\dfrac{3}{100+V}-2.10^{-6}\right) \qquad 10^{-6} \qquad \left(\dfrac{0,1V-1}{100+V}+10^{-6}\right)$

$$\frac{\left(\dfrac{0,1V-1}{100+V}+10^{-6}\right)10^{-6}}{\left(\dfrac{3}{100+V}-2.10^{-6}\right)^2}=10^{-6,08}\rightarrow V=10,68\ (ml)$$

V.2.13. Hãy cho biết hiện tượng xảy ra khi cho H_2S lội qua dung dịch gồm $HgCl_2$ 0,010 M; $ZnCl_2$ 0,010 M; $FeCl_3$ 0,010 M; HCl 1,0 M cho đến bão hoà ($C_{H_2S}=0,1\ M$).

Lời giải:

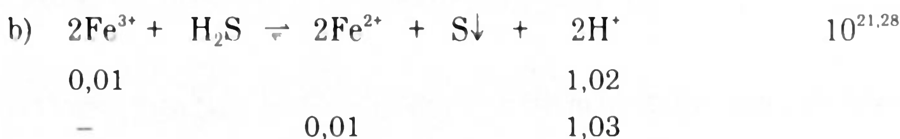
Các phương trình phản ứng:



a) $Hg^{2+} + H_2S \rightleftharpoons HgS\downarrow + 2H^+ \qquad 10^{31,88}$

0,01 $\qquad$ 1,00

– $\qquad$ 1,02



b) $2Fe^{3+} + H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+ \qquad 10^{21,28}$

0,01 $\qquad$ 1,02

– $\qquad$ 0,01 $\qquad$ 1,03



c) $Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow + 2H^+ \qquad 10^{21,6-19,92}=10^{1,68}$ nhỏ



d) $Fe^{2+} + H_2S \rightleftharpoons FeS\downarrow + 2H^+ \qquad 10^{17,2-19,92}=10^{-2,72}$ nhỏ

vì vậy cần đánh giá khả năng kết tủa của ZnS và FeS.

Chấp nhận $[H^+]=C_{H^+}=1,03\,M$, môi trường axit, bỏ qua sự tạo phức hiđroxo của Zn^{2+} và của Fe^{2+}, tức là $C'_{Fe^{2+}}=0,01\ M$ và $C'_{Zn^{2+}}=0,01\ M$.

Từ cân bằng $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ $\qquad 10^{-19,92}$

$$C'_{S^{2-}} = [S^{2-}] = \frac{10^{-19,92}.[H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-19,92}.0,1}{(1,03)^2} = 10^{-20,95}$$

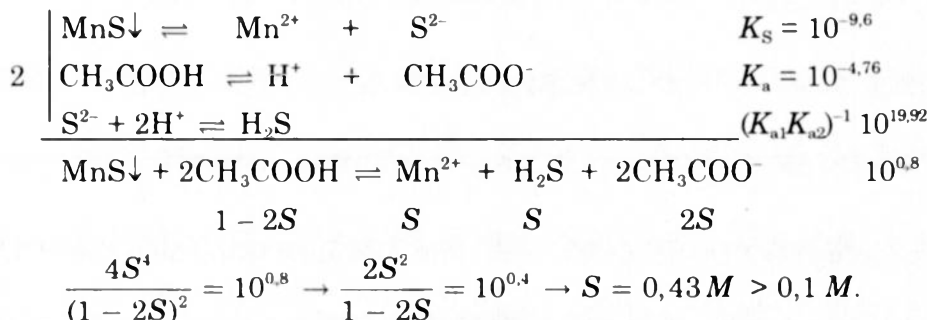
$C'_{Fe^{2+}}.C'_{S^{2-}} = 0,01.10^{-20,95} = 10^{-22,95} \ll K_{S(FeS)} = 10^{-17,2}$ $\rightarrow$ không có kết tủa FeS.

$C'_{Zn^{2+}}.C'_{S^{2-}} = 0,01.10^{-20,95} = 10^{-22,95} \ll K_{S(ZnS)} = 10^{-21,6}$ $\rightarrow$ không có kết tủa ZnS.

Hiện tượng: dung dịch mất màu vàng của Fe^{3+} do Fe^{3+} bị khử thành Fe^{2+}; có kết tủa HgS màu đen (có lẫn kết tủa S vàng ngà).

V.2.14. Đánh giá khả năng hoà tan của MnS trong CH_3COOH 1,0 *M*, biết độ tan của H_2S là 0,10 *M*.

Lời giải:



$$MnS\downarrow \rightleftharpoons Mn^{2+} + S^{2-} \qquad K_S = 10^{-9,6}$$

$$2 \times \quad CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 10^{-4,76}$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S \qquad (K_{a1}K_{a2})^{-1}\ 10^{19,92}$$

$$MnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2S + 2CH_3COO^- \qquad 10^{0,8}$$

$$1 - 2S \qquad S \qquad S \qquad 2S$$

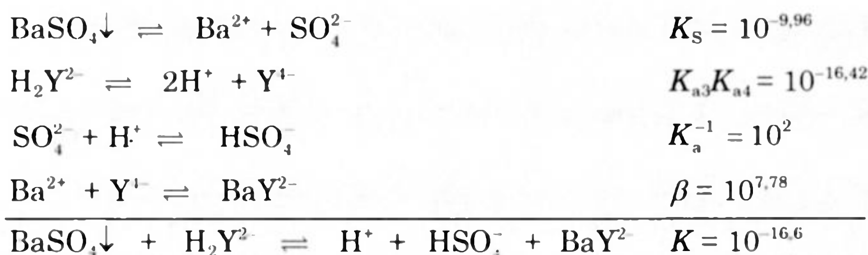
$$\frac{4S^4}{(1-2S)^2} = 10^{0,8} \rightarrow \frac{2S^2}{1-2S} = 10^{0,4} \rightarrow S = 0,43\,M > 0,1\,M.$$

Thay $[H_2S] = 0,1 \rightarrow S = 0,46$ *M*

Vậy độ tan của MnS trong CH_3COOH 1,0 *M* là 0,46 *M*.

V.2.15. Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch EDTA 0,010 *M* ở pH = 9,00.

Lời giải:



$$BaSO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_S = 10^{-9,96}$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + Y^{4-} \qquad K_{a3}K_{a4} = 10^{-16,42}$$

$$SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^- \qquad K_a^{-1} = 10^2$$

$$Ba^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons BaY^{2-} \qquad \beta = 10^{7,78}$$

$$BaSO_4\downarrow + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- + BaY^{2-} \qquad K = 10^{-16,6}$$

Ở pH = 9,00 dạng tồn tại của EDTA chủ yếu là Y^{4-} và HY^{3-}, do đó có thể đánh giá:

$$\beta'_{BaY^{2-}} = \beta_{BaY^{2-}}.\alpha_{Ba^{2+}}.\alpha_{Y^{4-}} = 10^{7,78}.1.\frac{10^{-10,26}}{10^{-10,26}+10^{-9,00}} = 10^{6,5}$$

Phản ứng hoà tan có thể viết dưới dạng sau:



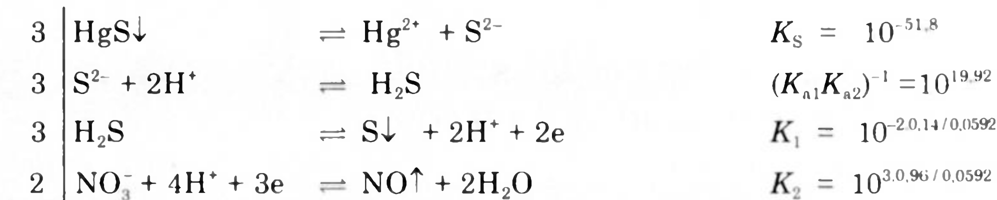
$$BaSO_4\downarrow + (Y^{4-})' \rightleftharpoons BaY^{2-} + SO_4^{2-} \qquad K = K_S.\beta' = 10^{-3,46}$$

C	$0,01$		
[ ]'	$0,01-S$	S	S

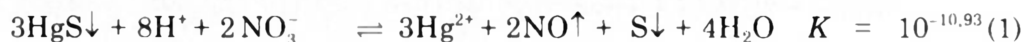
$$\frac{S^2}{0,01-S} = K' = 10^{-3,46} \rightarrow S = 1,7.10^{-3}\ M.$$

V.2.16. Tính độ tan của HgS trong HNO_3 1 *M*.

Lời giải:

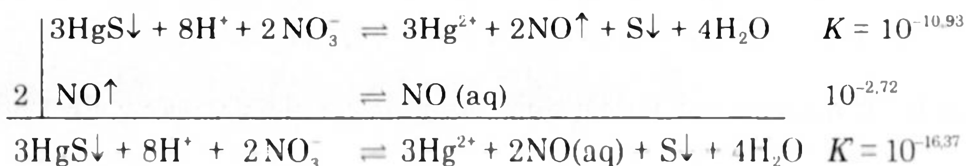


3	$HgS\downarrow \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$	K_S =	$10^{-51,8}$
3	$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$	$(K_{a1}K_{a2})^{-1}$ =	$10^{19,92}$
3	$H_2S \rightleftharpoons S\downarrow + 2H^+ + 2e$	K_1 =	$10^{-2.0,14/0,0592}$
2	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO\uparrow + 2H_2O$	K_2 =	$10^{3.0,96/0,0592}$



$$3HgS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 2NO\uparrow + S\downarrow + 4H_2O \qquad K = 10^{-10,93}\ (1)$$

Trong (1) NO là chất khí phải được biểu diễn trong biểu thức ĐLTDKL ở dạng áp suất riêng phần. Muốn tính theo nồng độ, phải tổ hợp với cân bằng theo định luật Henri đối với chất khí.



	$3HgS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 2NO\uparrow + S\downarrow + 4H_2O$	$K = 10^{-10,93}$
2	$NO\uparrow \rightleftharpoons NO\ (aq)$	$10^{-2,72}$

$$3HgS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftharpoons 3Hg^{2+} + 2NO(aq) + S\downarrow + 4H_2O \qquad K = 10^{-16,37}$$

C	1	1		
[ ]	$(1-8x)$	$(1-2x)$	$3x$	$2x$

$$\frac{(3x)^3(2x)^2}{(1-8x)^8(1-2x)^2} = 10^{-14,37} \rightarrow x = 10^{-3,68} = 2,08.10^{-4} < 10^{-2,72}$$

Vậy độ tan của HgS trong HNO_3 1,0 *M* bằng $2,08.10^{-4}$, chỉ chiếm 0,02% HNO_3 đã sử dụng để hoà tan. Thực tế coi như HgS không tan trong HNO_3.

Chú ý: Trong trường hợp [NO] > L_{NO} thì phải thay nồng độ cân bằng bằng độ tan để tính.

V.2.17. Đánh giá khả năng chuyển hoá $BaSO_4$ thành $BaCO_3$ trong Na_2CO_3 0,50 *M* (bỏ qua quá trình proton hoá của CO_3^{2-}).

Lời giải:


$$BaSO_4\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad K_{S1} = 10^{-9,96} \quad (1)$$


$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow \qquad K_{s2}^{-1} = 10^{8,3}$$


$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-} \qquad K = 10^{-1,66} \quad (2)$$

[ ] $\qquad 0,5 - x \qquad\qquad x$

Ta có:

$$\frac{x}{0,5 - x} = 10^{-1,66} \rightarrow x \approx 0,011 \Rightarrow [SO_4^{2-}] = 0,011\ M$$

Vậy độ tan của $BaSO_4$ trong $NaCO_3$ 0,50 *M* là 0,011 *M*. Chỉ có 2,2% Na_2CO_3 đã được dùng để chuyển hoá $BaSO_4$ thành $BaCO_3$.

BÀI TẬP VẬN DỤNG

V.2.18. Trộn 20,00 *ml* $CaCl_2$ 0,05 *M* với 30,00 *ml* Na_2SO_4 0,010 *M*. Cho biết hiện tượng và tính cân bằng trong dung dịch.

Trả lời: Có kết tủa $CaSO_4$; $[Ca^{2+}] = 0,0155\ M$; $[SO_4^{2-}] = 1,54.10^{-3} M$.

V.2.19. Tính % ion Ba^{2+} bị kết tủa trong các hỗn hợp sau:

a) $BaCl_2$ $1,0.10^{-3} M$ + H_2SO_4 $1,2.10^{-3} M$

b) $BaCl_2$ $1,0.10^{-3} M$ + H_2SO_4 $1,0.10^{-3} M$

c) $BaCl_2$ $1,0.10^{-3} M$ +H_2SO_4 $8,0.10^{-4} M$.

Hướng dẫn: Xác định TPGH và tính $[Ba^{2+}]$.

Trả lời: a) 99,93%; b) 98,85%; c) 79,94%.

V.2.20. Hoà tan 1,058 *gam* $Sr(NO_3)_2$ vào 100 *ml* dung dịch Na_2SO_4 0,045 *M*. Tính số *mg* Sr^{2+} chưa đi vào kết tủa.

Trả lời: 44,4 *mg*.

V.2.21. Lắc 1 *gam* $BaSO_4$ trong 10,00 *ml* Na_2CO_3 1,0 *M* cho đến cân bằng được dung dịch A. Tách lấy dung dịch A. Thêm 1,00 *ml* hỗn hợp A thu được vào 1,00 *ml* dung dịch K_2CrO_4 1,0 *M*. Cho biết hiện tượng xảy ra.

Hướng dẫn: Tính $C'_{CO_3^{2-}}$ và $C'_{SO_4^{2-}}$, từ đó tính được $C'_{Ba^{2+}}$ trong dung dịch A. Sau xét $C'_{Ba^{2+}} . C'_{CrO_4^{2-}}$ trong hỗn hợp gồm dung dịch A và K_2CrO_4.

Trả lời: Có kết tủa $BaCrO_4$ màu vàng.

V.2.22. Trộn 5,00 *ml* dung dịch H_2S bão hoà trong $HClO_4$ 0,0010 *M* (C_{H_2S} = 0,1 *M*) với 45,00 *ml* $Cd(ClO_4)_2$ 0,010 *M*. Cho biết hiện tượng xảy ra.

Trả lời: Có kết tủa CdS (vàng).

V.2.23. Tính số *gam* NH_4Cl cần thêm vào 1 *lit* NH_3 0,20 *M* (coi thể tích không thay đổi trong quá trình hoà tan) sao cho khi trộn 50,00 *ml* hỗn hợp thu được với 50,00 *ml* dung dịch $MnCl_2$ 0,010 *M* thì không có kết tủa $Mn(OH)_2$. Điều gì sẽ xảy ra nếu lắc hỗn hợp trong không khí?

Trả lời: ≥ 26,24 *gam*; dung dịch sẽ dần dần hoá nâu do chuyển dịch cân bằng tạo ra $MnO(OH)_2$.

V.2.24. Trộn 50,00 *ml* H_3PO_4 0,080 *M* với 30,00 *ml* $CaCl_2$ 0,040 *M*. Hãy dự đoán các quá trình xảy ra. Cho biết pK_S của $Ca_3(PO_4)_2$ và của $CaHPO_4$ lần lượt là 26 và 6,6.

Hướng dẫn: Tính tích số ion $C^3_{Ca^{2+}} . C^2_{PO_4^{3-}}$ và $C_{Ca^{2+}} . C_{HPO_4^{2-}}$, hoặc tính các hằng số cân bằng.

Trả lời: Không có kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ và cũng không có kết tủa $CaHPO_4$.

V.2.25. Trộn 10,00 *ml* hỗn hợp thu được trong **V.2.24.** với 10,00 *ml* dung dịch NaOH 0,15 *M*. Kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ và kết tủa $CaHPO_4$ có tách ra không?

Hướng dẫn: Xác định TPGH sau khi trộn. Tính $C^0_{HPO_4^{2-}}$ và $C^0_{PO_4^{3-}}$ sau khi đã tạo kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$, từ đó tính $C^0_{Ca^{2+}}$ theo cân bằng tan của $Ca_3(PO_4)_2$ để xét tích $C^0_{Ca^{2+}} . C^0_{HPO_4^{2-}}$ (ở đây C^0_i chỉ nồng độ cấu tử i trước khi xảy ra phản ứng tạo kết tủa).

Trả lời: Chỉ có kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$, không có kết tủa $CaHPO_4$.

V.2.26. Thêm dần dung dịch $H_2C_2O_4$ vào dung dịch thu được trong **V.2.25.** đến nồng độ 0,0050 *M* (coi thể tích không đổi trong quá trình thêm $H_2C_2O_4$). Hãy cho biết hiện tượng xảy ra.

Hướng dẫn: Từ TPGH của hệ ($Ca_3(PO_4)_2$, PO_4^{3-} 0,020 *M*) thu được trong **V.2.25**, xét tương tác giữa PO_4^{3-} và $H_2C_2O_4$ khi thêm $H_2C_2O_4$, từ đó tính được $C^0_{C_2O_4^{2-}}$ và $C^0_{Ca^{2+}}$, sau đó xét tích $C^0_{C_2O_4^{2-}}.C^0_{Ca^{2+}}$.

Trả lời: Không có CaC_2O_4 tách ra.

V.2.27. Hoà tan 0,504 *gam* $H_2C_2O_4.2H_2O$ trong nước và pha loãng thành 1 *lít*. Trộn 10,00 *ml* dung dịch thu được với 10,00 *ml* dung dịch HCl $2,4.10^{-3}$ *M*, được hỗn hợp A. Thêm dần dung dịch $SrCl_2$ vào hỗn hợp A đến nồng độ 0,015 *M* (bỏ qua sự thay đổi thể tích khi thêm $SrCl_2$). Hãy cho biết hiện tượng xảy ra.

Hướng dẫn: Tính $C^0_{C_2O_4^{2-}}$ trong hỗn hợp A, từ đó tính tích số ion $C^0_{C_2O_4^{2-}}.C^0_{Sr^{2+}}$.

Trả lời: SrC_2O_4 bắt đầu kết tủa.

V.2.28. Tính pH bắt đầu kết tủa và kết tủa hoàn toàn $Ni(OH)_2$ từ dung dịch $Ni(NO_3)_2$ 0,010 *M*.

Trả lời: pH = 7,65 và pH = 10,375.

V.2.29. Tính pH bắt đầu kết tủa và kết tủa được 99,00% Cu^{2+} từ dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ 0,10 *M* dưới dạng $Cu(OH)_2$ (giả thiết trong dung dịch chỉ hình thành phức hiđroxo có số phối trí thấp nhất).

Trả lời: pH = 4,6 và pH = 5,6.

V.2.30. Ở pH = 6,5 có kết tủa $Co(OH)_2$ tách ra từ dung dịch $Co(NO_3)_2$ 0,030 *M* không?

Trả lời: Không xuất hiện kết tủa $Co(OH)_2$.

V.2.31. Tính pH bắt đầu kết tủa $BaCrO_4$ và kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} (khi $[Ba^{2+}] = 1.10^{-6}$ *M*) từ dung dịch $BaCl_2$ 0,0020 *M* bằng thuốc thử $K_2Cr_2O_7$ 0,050 *M*.

Trả lời: pH = 0,74 và pH = 4,04.

V.2.32. Tính số *gam* Na_2CO_3 phải thêm vào 100,00 *ml* $CaCl_2$ 0,010 *M* để làm giảm nồng độ ion Ca^{2+} xuống còn $1,0.10^{-6}$ *M*.

Trả lời: 0,1533 *g*.

V.2.33. Tính nồng độ K_2CrO_4 phải có trong dung dịch $BaCl_2$ 0,010 *M* sao cho $[Ba^{2+}] = 1,0.10^{-4}$ *M*.

Trả lời: $C = 9,9.10^{-3}$ *M*.

V.2.34. a) Trộn 10,00 *ml* KBr 0,050 *M* với 40,00 *ml* hỗn hợp gồm $Ag(NH_3)_2Cl$ 0,30 *M* và NH_3 1,25 *M*. Cho biết hiện tượng xảy ra.

b) Tính nồng độ NH_3 phải có trong dung dịch KBr để sau khi trộn vẫn không có kết tủa AgBr.

Hướng dẫn: a) Hoặc tính hằng số cân bằng hoặc tính $C^0_{Ag^+}$ trước khi tạo kết tủa, sau đó tính tích $C^0_{Ag^+}.C_{Br^-}$.

b) Để không có kết tủa AgBr: $C^0_{Ag^+} < \dfrac{K_s}{C_{Br^-}} = \dfrac{10^{-12,3}}{10^{-2}} = 10^{-10,3}$

Vì NH_3 dư nên có thể coi phức $Ag(NH_3)_2^+$ là chủ yếu, do đó:

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [AgOH] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \approx [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$= \beta_2[Ag^+][NH_3]^2$$

$\rightarrow [NH_3] = 16,79$ *M* $\rightarrow C_{NH_3}$ phải có trong dung dịch KBr là:

$\dfrac{(16,79 - 1)50}{10} = 78,95$ *M*. Đây là điều không thể xảy ra, vì AgBr tan rất ít trong NH_3.

V.2.35. Dung dịch Ni^{2+} 0,040 *M* được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$, trong đó C_{NH_4Cl} = 0,50 *M* sao cho pH = 7,00. Có kết tủa $Ni(OH)_2$ tách ra không?

Hướng dẫn: Tính $C^0_{Ni^{2+}}$ theo định luật BTNĐ của Ni^{2+} trước khi tạo kết tủa (trong đó có kể đến sự tạo phức hiđroxo và các phức amin của Ni^{2+}).

Trả lời: Không có kết tủa $Ni(OH)_2$.

V.2.36. Thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào hỗn hợp thu được khi trộn 1 *ml* KCl $7,00.10^{-3}$ *M* với 99 *ml* K_2CrO_4 $2,02.10^{-3}$ *M*.

a) Kết tủa nào xuất hiện trước?

b) Tính nồng độ ion thứ nhất còn lại khi ion thứ hai bắt đầu kết tủa.

c) Tính % ion thứ nhất đã chuyển vào kết tủa khi ion thứ hai bắt đầu kết tủa.

Trả lời: a) AgCl kết tủa trước; b) $[Cl^-] = 3,94.10^{-6}$ *M*; c) 94,37%.

V.2.37. Cho H_2S sục vào dung dịch gồm Fe^{2+} và Cd^{2+} cùng nồng độ 0,010 *M* đến bão hoà (C_{H_2S} = 0,1 *M*).

a) Hãy cho biết có kết tủa FeS và CdS tách ra không? Nếu có thì kết tủa nào xuất hiện trước?

b) Có khả năng tách 2 ion Fe^{2+} và Cd^{2+} ra khỏi nhau trong dung dịch trên bằng H_2S (*C* = 0,1 *M*) được không?

Hướng dẫn:

a) Để tính $C^0_{S^{2-}}$ cần tính lượng H^+ sinh ra từ phản ứng tạo kết tủa CdS, từ đó xét tích ion $C^0_{S^{2-}} . C^0_{Fe^{2+}}$ để thấy chỉ có kết tủa CdS xuất hiện.

b) Hằng số cân bằng của phản ứng tạo kết tủa CdS không đủ lớn, do đó phản ứng xảy ra không hoàn toàn.

Trả lời: a) Chỉ có kết tủa CdS xuất hiện.

b) Tách được.

V.2.38. a) Tính pH để kết tủa được 99,99% Ce^{3+} dưới dạng $Ce(OH)_3$ từ dung dịch Ce^{3+} 0,010 *M*.

b) Có tách được hoàn toàn Ce^{3+} ra khỏi ion Mg^{2+} trong hỗn hợp gồm Ce^{3+} và Mg^{2+} cùng nồng độ 0,010 *M* không?

Cho $pK_{S(Ce(OH)_3)} = 20,3$; $pK_{S(Mg(OH)_2)} = 10,9$.

Trả lời: a) pH = 9,23; b) Tách được.

V.2.39. Nhỏ dần dung dịch Sr^{2+} vào hỗn hợp gồm Na_2CO_3 0,010 *M* và Na_2SO_4 0,010 *M* đến nồng độ 0,020 *M*. Kết tủa nào xuất hiện trước? Tính nồng độ ion thứ nhất có trong dung dịch khi ion thứ hai bắt đầu kết tủa. Tính cân bằng trong dung dịch thu được.

Trả lời: $SrCO_3$ kết tủa trước. Khi $SrSO_4$ bắt đầu kết tủa thì:

$[CO_3^{2-}] = 10^{-5,54}M$; $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-3,23}$; $[CO_3^{2-}] = 10^{-6,77}$.

V.2.40. Xác định khoảng pH để bắt đầu làm kết tủa được Ba^{2+} dưới dạng $BaCrO_4$ mà không làm kết tủa $CuCrO_4$ từ hỗn hợp gồm $BaCl_2$ 0,010 *M* và $CuCl_2$ 0,010 *M* bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,20 *M*.

Hướng dẫn: Tìm khoảng $C_{CrO_4^{2-}}$ để bắt đầu làm kết tủa $BaCrO_4$, nhưng không làm kết tủa $CuCrO_4$, từ đó tìm được khoảng pH thông qua cân bằng:



$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Trả lời: –0,26 < pH < 4,23.

V.2.41. Tính cân bằng trong dung dịch thu được khi hoà tan Ag_2S trong $HClO_4$ 0,10 *M*.

Trả lời: $S = 2,36.10^{-11} M$; $[H^+] \approx 0,1\ M$; $[S^{2-}] = 2,84.10^{-29} M$;

$[Ag^+] = 4,72.10^{-11} M$; $[AgOH] = 9,42.10^{-22} M$;

$[HS^-] = 2,25.10^{-17} M$; $[H_2S] = 2,36.10^{-11} M$.

V.2.42. Đánh giá khả năng hoà tan của CdS trong HCl 0,010 *M*. Tính cân bằng trong dung dịch thu được.

Hướng dẫn: CdS tan trong HCl dưới tác dụng của tác nhân axit bazơ, đồng thời do tạo phức cloro của Cd^{2+}.

Trả lời: $S = 1,124.10^{-5} M$; $[H^+] = 9,98.10^{-3} M$; $[Cd^{2+}] = 5,85.10^{-6} M$;

$[S^{2-}] = 1,36.10^{-21}$ *M* ; $[Cl^-] = 0,010$ *M*;

$[CdCl^+] = 5,21.10^{-6}$ *M*; $[CdCl_2] = 1,81.10^{-7}$ *M*;

$[CdCl_3^-] = 1,28.10^{-9}$ *M*; $[CdCl_4^{2-}] = 2,55.10^{-12}$ *M*;

$[CdOH^+] = 3,7.10^{-14}$ *M*; $[Cd_2OH^{3+}] = 2,72.10^{-18}$ *M*.

V.2.43. Tính nồng độ HCl đủ để hoà tan hết 0,2 *mol* ZnS ($\lg \lambda_{H_2S} = 0,99$).

Trả lời: C = 1,412 *M*.

V.2.44. Tính độ tan của Ag_2SO_3 trong NH_3 0,05 *M*. Tính TPCB của hệ.

Trả lời: S = $1,77.10^{-2}$ *M*; $[H^+] = 1,08.10^{-11}$ *M*; $[SO_3^{2-}] = 1,77.10^{-2}$ *M*;

$[Ag^+] = 8,44.10^{-7}$ *M*; $[AgNH_3^+] = 8,65.10^{-5}$ *M*; $[NH_4^+] = 9,22.10^{-4}$ *M*;

$[Ag(NH_3)_2^+] = 3,53.10^{-2}$ *M*; $[AgOH] = 1,56.10^{-7}$ *M*;

$[HSO_3^-] = 3,10.10^{-6}$ *M*; $[SO_2] = 1,93.10^{-15}$ *M*; $[NH_3] = 4,91.10^{-2}$ *M*.

Chương VI

CÂN BẰNG PHÂN BỐ CHẤT TAN GIỮA HAI DUNG MÔI KHÔNG TRỘN LẪN

TÓM TẮT LÍ THUYẾT

1. HẰNG SỐ PHÂN BỐ

Nếu chất tan A tan được trong hai dung môi S_1 và S_2 không trộn lẫn* (thường là một dung môi có cực và một dung môi không phân cực) thì khi lắc một ít dung dịch A trong S_1 (ví dụ pha nước) với một ít dung môi S_2 (ví dụ pha hữu cơ), chất A sẽ được phân bố trong cả hai dung môi khi cân bằng được thiết lập, hằng số cân bằng được gọi là hằng số phân bố K_D:

$$A_{S_1} \rightleftharpoons A_{S_2} \qquad K_D \qquad \text{(VI.1)}$$

Quá trình chuyển chất A từ dung môi S_1 vào dung môi S_2 gọi là *quá trình chiết*. Thông thường các chất chiết được là những hợp chất trung hòa điện (phân tử hoặc cặp liên hợp ion) nên ở lực ion thấp có thể coi gần đúng hệ số hoạt độ gần bằng 1, do đó:

$$K_D = \frac{[A_{S_2}]}{[A_{S_1}]} \qquad \text{(VI.2)}$$

ở đây $[A_{S_2}]$ là nồng độ cân bằng của A trong dung môi S_2.

$[A_{S_1}]$ là nồng độ cân bằng của A trong dung môi S_1;

K_D là hằng số phân bố, phụ thuộc nhiệt độ, bản chất của các chất tan và dung môi.

---

* Thực tế không có hệ các dung môi tuyệt đối không trộn lẫn! Để chính xác cần tính nồng độ từng dung môi vào nhau trong mỗi pha của hệ nghiên cứu và từ đó tính nồng độ các chất tan.

2. HỆ SỐ PHÂN BỐ

Hệ số phân bố D là tỉ số giữa tổng nồng độ cân bằng của các dạng của A trong dung môi S_2 và S_1:

$$D = \frac{\sum[A_{S_2}]}{\sum[A_{S_1}]} \qquad (VI.3)$$

D phụ thuộc K_D, pH, nồng độ chất tạo phức phụ trong pha nước và nồng độ thuốc thử trong dung môi hữu cơ. Thực chất D chính là hằng số phân bố điều kiện của A (K'_D):

$$K'_D = \frac{[A_{S_2}]'}{[A_{S_1}]'} \qquad (VI.4)$$

3. HIỆU SUẤT CHIẾT

Hiệu suất chiết E% là tỉ số giữa tổng lượng chất chiết được trong dung môi S_2 với tổng lượng chất có trong dung môi S_1 trước khi chiết:

$$E\% = \frac{\sum[A_{S_2}].V_{S_2}}{\sum[A_{S_2}]V_{S_2} + \sum[A_{S_1}]V_{S_1}}.100\% \qquad (VI.5)$$

$$E\% = \frac{100.D_A}{D_A + \dfrac{V_{S_1}}{V_{S_2}}} \qquad (VI.6)$$

Quá trình chiết phụ thuộc vào các quá trình phụ, ví dụ phụ thuộc vào pH của pha nước, sự tạo phức hay sự tạo thành các hợp chất ít tan.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

VI.6.1. Có thể chiết iot từ dung dịch nước (w) vào các dung môi hữu cơ (o) khác nhau. Hệ số phân bố của quá trình chiết I_2 bằng CCl_4 là 83,75. Trộn 100,00 *ml* dung dịch nước chứa $1,025.10^{-2}$ *mmol* iot với 25,00 *ml* CCl_4 và lắc đến cân bằng. Tính lượng iot trong pha nước và trong pha hữu cơ.

Lời giải:



$$I_{2(w)} \rightleftharpoons I_{2(CCl_4)} \qquad K_D$$

Gọi lượng iot còn lại trong pha nước là x *mmol* thì lượng iot chiết vào pha hữu cơ là $(1{,}025.10^{-2} - x)$ *mmol*

Theo định nghĩa: $D_{I_2} = K_{I_2} = \dfrac{[I_2]'_{CCl_4}}{[I_2]'_w} = \dfrac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_w}$

$$D_{I_2} = 83{,}75 = \dfrac{\dfrac{1{,}025.10^{-2} - x}{25}}{\dfrac{x}{100}} \rightarrow x = 4{,}672.10^{-4}\,(mmol)$$

Vậy lượng iot trong nước khi cân bằng được thiết lập là $4{,}672.10^{-4}$ *mmol*, trong pha hữu cơ là $9{,}7828.10^{-3} \approx 9{,}783.10^{-3}$*mmol*.

VI.6.2. Chiết 100,00 *ml* dung dịch iot tan trong kali iođua bằng 50,00 *ml* dung dịch tetracloruacacbon. Sau khi cân bằng được thiết lập, lượng iot thu được trong pha hữu cơ là 12,69 *mg*. Tính hiệu suất chiết, biết rằng hằng số phân bố của I_2 giữa nước và tetracloruacacbon là 83,75 và trong quá trình chiết, nồng độ KI được giữ cố định là $1{,}00.10^{-4}$ *M*.

Lời giải:



$$(I_2)_w \rightleftharpoons (I_2)_o \qquad K_D = 83{,}75$$



$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad \beta = 10^{2{,}9}$$

Theo định luật phân bố: $[I_2]_o = K_D.\,[I_2]_w$

$$[I_2]_w = \dfrac{[I_2]_o}{K_D} = \dfrac{\dfrac{12{,}69}{2 \times 126{,}9.50}}{83{,}75} = 1{,}194.10^{-5}\ M$$

Hiệu suất chiết $E\% = \dfrac{100D}{D + \dfrac{V_w}{V_o}}$, trong đó hệ số phân bố D được tính như sau:

$$D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w + [I_3^-] + [I^-]} = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w(1 + \beta[I^-]) + [I^-]}$$

$$D = \frac{2.10^{-3}}{\frac{2,388.10^{-5}}{2}(1 + 10^{2,9}.10^{-4}) + 10^{-4}} = 17,72$$

Thay giá trị D tính được vào biểu thức tính E%

$$E\% = \frac{100.17,72}{17,72 + \frac{100}{50}} = 89,84\%$$

VI.6.3. Lắc 10,00 *ml* dung dịch chứa 4,00 *mmol* axit H_2A được thiết lập bằng hệ đệm có pH = 4,00 với 10,00 *ml* benzen. Sau khi cân bằng được thiết lập đã có 3,00 *mmol* H_2A có mặt trong benzen. Đánh giá hằng số phân bố của H_2A giữa nước và benzen. Cho biết đối với axit H_2A có $K_{a1} = 4,00.10^{-4}$; $K_{a2} = 4,00.10^{-9}$.

Lời giải:

Áp dụng biểu thức tính $K_D = \frac{[H_2A]_o}{[H_2A]_w} = \frac{n_o/V_o}{(n_w/V_w).\alpha_{H_2A}}$

Trong đó $\alpha_{H_2A} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}.h + K_{a1}K_{a2}}$, với $h = [H^+]$.

Thay số vào tính được K_D = 15.

★VI.6.4. Hằng số phân bố của hợp chất X giữa nước và benzen là 12,85. Trong benzen, hợp chất X bị đime hoá một phần. Tính thành phần cân bằng trong pha hữu cơ và tính hệ số phân bố khi lắc 200,00 *ml* dung dịch X nồng độ $5,0.10^{-3}$ *M* với 150,00 *ml* benzen đến cân bằng. Cho hằng số đime hoá của X trong benzen là K_{Di} = 320.

Lời giải:

Cân bằng: $(X)_w \rightleftharpoons (X)_o$ $\quad K_D = 12,85$

$2(X)_o \rightleftharpoons (X_2)_o$ $\quad K_{Di} = 320$

Theo định luật bảo toàn vật chất:

$C_X.V_w = [X]_w.V_w + ([X]_o + 2[X_2]_o).V_o = [X]_w.V_w + [X]_o(1 + 2K_{Di}[X]_o)V_o$ (1)

Mặt khác theo định luật phân bố ta có: $[X]_o = K_D[X]_w$ (2)

Tổ hợp (1) và (2): $C_X.V_w = [X]_w.V_w + K_D[X]_w(1 + 2K_{Di}.K_D[X]_w)V_o$, được phương trình bậc 2 đối với $[X]_w$:

$$2\,K_{Di}.K_D^2.V_o[X]_w^2 + (K_D.V_o + V_w).[X]_w - C_X.V_w = 0 \quad (3)$$

Thay các giá trị K_{Di}, K_D, V_o, V_w, C_X vào phương trình (3), ta có:

$$2{,}113.10^7.[X]_w^2 + 2720.[X]_w - 1 = 0$$

$$\rightarrow [X]_w = 1{,}625.10^{-4} \rightarrow [X]_o = K_D[X]_w = 12{,}85.1{,}625.10^{-4} = 2{,}088.10^{-3}M$$

$$[X_2]_o = K_{Di}\,[X]_o^2 = 320.2{,}088.10^{-3} = 1{,}395.10^{-3}\,M.$$

VI.6.5. Chất X có hằng số phân bố giữa nước và clorofom là 4,0. Tính % X bị chiết khỏi 100,00 *ml* dung dịch nước bằng:

a) Một lần chiết với 100,00 *ml* $CHCl_3$.

b) Bốn lần chiết với mỗi lần 25,00 *ml* $CHCl_3$.

Lời giải:

Gọi lượng chất *X* có trong V_w *ml* dung dịch nước là x_0 *mol*. Sau khi chiết 1 lần bằng V_0 *ml* $CHCl_3$, trong dung dịch nước còn lại x_1 *mol* chất X.

Ta có: $$K_D = \frac{(x_0 - x_1)/V_0.10^{-3}}{x_1/V_w.10^{-3}} \rightarrow x_1 = x_0\,(1 + K_D.\frac{V_0}{V_w})^{-1} \quad (1)$$

Vậy sau *n* lần chiết, lượng chất *X* còn lại trong nước là:

$$x_n = x_0\,(1 + K_D.\frac{V_0}{V_w})^{-n} \quad (2)$$

a) % X bị chiết sau 1 lần chiết với $V_0 = 100{,}00$ *ml* $CHCl_3$ là :

$$100\% - \frac{x_1}{x_0}.100 = 100\% - (1 + K_D.\frac{V_0}{V_w})^{-1}.100 = 100\% - (1 + 4.\frac{100}{100})^{-1}.100 = 80\%$$

b) % X bị chiết sau 4 lần chiết với $V_0 = 25,00$ *ml* $CHCl_3$ là:

$$100\% - \frac{x_4}{x_0}.100 = 100\% - (1 + K_D.\frac{V_0}{V_w})^{-4}.100 = 100\% - (1 + 4.\frac{25}{100})^{-4}.100 = 93,75\%$$

VI.6.6. Hệ số phân bố của A giữa nước và toluen bằng 2,85.

a) Tính thể tích toluen phải dùng để chiết được 99% A từ 100,00 *ml* dung dịch chứa 2,25 *g* chất A.

b) Cần thực hiện bao nhiêu lần chiết, mỗi lần dùng 25,00 *ml* toluen để chiết được 99,00% A?

Lời giải:

a) Tính $V_o = V_{Toluen}$

Cách 1: Chiết được 99% lượng chất A thì chất A trong nước còn lại là:

$$2,25.1\% = 0,0225\ g$$

Như vậy sau khi chiết:

$$[A]'_w = \frac{0,0225.10^3}{M_A.100}$$

$$[A]'_o = \frac{2,25 - 0,0225.}{M_A.V_o}.10^3$$

Ta có:

$$D = 2,85 = \frac{[A]'_o}{[A]'_w} = \frac{2,25 - 0,0225.}{M_A.V_o}.10^3.\frac{M_A.100}{0,0225.10^3} = \frac{(2,25 - 0,0225).100}{0,0225.V_o}$$

$$V_o = 3473,68\ ml \approx 3,474\ lit$$

Cách 2: Theo hiệu suất chiết *E*%

Theo định nghĩa $E\% = \frac{\sum[A]_o.V_o.100}{\sum[A]_o.V_o + \sum[A]_w.V_w}$

Chia cả tử số và mẫu số cho $\sum[A]_w.V_0$, ta có $E\% = \frac{100.D}{D + \frac{V_w}{V_o}}$

$$V_o = \left(\frac{100D}{E\%} - D\right)^{-1}.V_w$$

Khi chiết được 99% $\rightarrow E\% = 99 \rightarrow V_o = \left(\frac{100.2,85}{99} - 2,85\right)^{-1}.100$

$$V_o = 3473,68\ ml \approx 3,474\ lit$$

Cách 3: Theo kĩ thuật chiết:

% chất A còn lại sau khi chiết là 1%. Sau 1 lần chiết ta có:

$$1 = 100.\ (1 + D.\frac{V_o}{V_w})^{-1} \rightarrow 1 + D.\frac{V_o}{V_w} = 100$$

$$V_o = \frac{100-1}{D}.V_w = \frac{100-1}{2,85}.100 = 3473,68\ ml \approx 3,474\ lit$$

Vậy thể tích toluen phải dùng để chiết được 99% A là ≈ 3,474 *lit*.

b) Nếu mỗi lần dùng 25,00 ***ml*** toluen để chiết được 99% A từ 100,00 ***ml*** dung dịch nước chứa A thì cần số lần chiết *n* là:

$$1 = 100.\ (1 + 2,85.\frac{25}{100})^{-n} \rightarrow n = 8,56 \approx 9 \text{ lần.}$$

BÀI TẬP VẬN DỤNG

VI.6.7. Thế nào là quá trình chiết? Nêu điều kiện để có thể tiến hành chiết một chất tan từ dung dịch nước.

VI.6.8. Cho các dung dịch nước: a) dung dịch NaCl; b) dung dịch nước brom; c) dung dịch axit axetic và các dung dịch hữu cơ: a) rượu etylic; b) clorofom $CHCl_3$; c) rượu iso butylic. Cho biết những dung dịch nước nào có thể bị chiết bởi dung môi hữu cơ nào và dạng chất nào bị chiết?

VI.6.9. Phân biệt hằng số phân bố và hệ số phân bố. Cho ví dụ.

VI.6.10. Chất chỉ thị para nitrophenol HIn là một đơn axit yếu. Para nitrophenol có thể bị chiết bởi $CHCl_3$. Dạng nào của chất chỉ thị bị

chiết? pH của dung dịch nước ảnh hưởng như thế nào đến hằng số phân bố và hệ số phân bố của chất bị chiết?

VI.6.11. Chiết 50 *ml* dung dịch I_2 trong KI dư bằng CCl_4. Nếu chiết một lần bằng cách lắc với 50 *ml* CCl_4 và chiết 5 lần mỗi lần dùng 10 *ml* CCl_4 thì trường hợp nào chiết được nhiều I_2 hơn?

Trả lời: Trường hợp chiết 5 lần mỗi lần dùng 10 *ml* CCl_4.

VI.6.12. Cho biết đặc tính quan trọng nhất của 2 chất lỏng được sử dụng trong quá trình chiết.

Trả lời: Một trong 2 chất lỏng phải có tính phân cực và chất lỏng thứ hai phải là dung môi không cực. Cả 2 chất lỏng đều có khả năng hoà tan chất bị chiết. Các chất lỏng phải hầu như không tan vào nhau.

VI.6.13. Brom tan được trong nước và trong một số dung môi hữu cơ. Những dung môi nào sau đây có thể dùng để chiết brom từ dung dịch nước:

a) $CHCl_3$; b) CCl_4; c) axeton; d) benzen; e) rượu etylic.

Trả lời: a); b); d).

VI.6.14. Tại sao trong quá trình chiết để tăng hiệu quả của việc chiết phải chiết nhiều lần mỗi lần một thể tích bé dung môi hơn là chiết 1 lần với thể tích lớn dung môi chiết?

VI.6.15. Trong dung dịch nước iot tồn tại dưới 3 dạng: I_2; I_3^-; I^-. Cấu tử nào bị chiết vào dung môi CCl_4 khi lắc dung dịch iot trong KI dư với CCl_4?

Trả lời: I_2.

VI.6.16. Người ta chiết CH_3COOH từ dung dịch CH_3COOH 1,0 *M* bằng benzen. Cho biết ảnh hưởng của các chất tới hiệu suất chiết: a) HCl; b) NH_3; c) $FeCl_3$; d) NH_4Cl 0,01 *M*.

Trả lời: a) *E* tăng; b) *E* giảm; c) *E* giảm; d) *E* ít thay đổi.

VI.6.17. Trong dung dịch nước, Al^{3+} tạo phức với F^- với $\lg\beta_i$ như sau: 6,13; 11,15; 15,0 ; 17,75; 19,37.

a) Viết phương trình phản ứng tạo phức của Al^{3+} và F^-.

b) Khi chiết dung dịch nước của Al^{3+} khi có mặt NaF dư bằng dietyl ete thì dạng nào sẽ bị chiết?

c) Đánh giá phân số nồng độ trong dung dịch nước của cấu tử bị chiết khi $[F^-] = 0{,}010\ M$.

Trả lời: b) AlF_3; c) $\alpha_{AlF_3} = \dfrac{\beta_3[F^-]^3}{1 + \beta_1[F] + \beta_2[F^-]^2 + ... + \beta_6[F^-]^6}$

VI.6.18. Thiết lập biểu thức phụ thuộc hệ số phân bố D đối với quá trình chiết axit yếu H_2A (K_{a1}, K_{a2}) bằng benzen, trong đó HA tồn tại ở dạng đơn phân.

Trả lời: $D = K_D \dfrac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}$

K_D: hằng số phân bố ; $h = [H^+]$ trong dung dịch nước.

VI.6.19. Axit HA đime hoá trong pha hữu cơ với: $K_{D_i} = \dfrac{[H_2A_2]_o}{[HA]_o^2}$. Trong pha nước HA có hằng số phân li K_a và hằng số phân bố $K_D = \dfrac{[HA]_o}{[HA]_w}$. Hãy thiết lập biểu thức tính D theo K_{Di}, K_a, K_D, $[H^+]$ và $[HA]_w$.

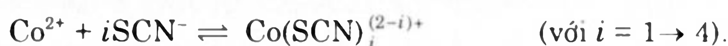
Trả lời: $D = \dfrac{[HA]_o + 2[H_2A_2]_o}{[HA]_w + [A^-]_w} = \dfrac{K_D.h + 2K_{Di}.K_D^2.[HA]_w.h}{h + K_a}$

VI.6.20. Axit axetic tan một phần trong benzen với hằng số phân bố giữa nước và benzen là: $K_D = \dfrac{(HA)_o}{(HA)_w} = 8{,}01.10^{-3}$.

Trong benzen, axit axetic bị đime hoá một phần với $K_{D_i} = \frac{[H_2A_2]_o}{[HA]_o^2}$. Tìm K_{D_i} biết rằng khi lắc 10,00 *ml* HA 1,00 *M* ở pH = 5,00 với 200 *ml* benzen cho đến cân bằng thì sau khi tách trong pha nước chỉ còn 0,920 *M* HA.

Trả lời: K_{D_i} = 90,44.

VI.6.21. Hãy thiết lập biểu thức liên hệ giữa hằng số phân bố K_D và hệ số phân bố *D* khi chiết phức Co(II)–SCN^- bởi rượu isoamylic, biết rằng Co^{2+} có khả năng tạo phức với SCN^- theo các cân bằng sau:



$$Co^{2+} + iSCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)_i^{(2-i)+} \qquad (\text{với } i = 1 \rightarrow 4).$$

Hãy cho biết phần tử nào được chiết bởi dung môi hữu cơ.

Trả lời: Phần tử $Co(SCN)_2$.

VI.6.22. Hoà tan 300 *mg* chất hữu cơ X (M = 84) trong 250,00 *ml* nước. Sau đó chiết dung dịch thu được với 100,00 *ml* benzen và sau khi hệ đạt tới cân bằng thì thấy lượng chất X còn lại trong nước là 400 *mg*. Tính K_D.

Trả lời: K_D = 16,25.

VI.6.23. Người ta chiết hợp chất A bằng clorofom. Tính nồng độ cân bằng của chất A trong pha nước và pha hữu cơ khi cân bằng được thiết lập nếu dùng 100,00 *ml* $CHCl_3$ để chiết chất A từ 150,00 *ml* dung dịch A $5,00.10^{-3}$ *M*. Biết hằng số phân bố của chất A giữa nước và clorofom là 25.

Trả lời: $[A]_w = 2,83.10^{-4}$ *M*; $[A]_o = 7,07.10^{-3}$ *M*.

VI.6.24. Hằng số phân bố của I_2 giữa $CHCl_3$ và H_2O là 132. Tính % iot còn lại trong pha nước nếu chiết 100,00 *ml* dung dịch chứa iot tan bằng 50,00 *ml* $CHCl_3$.

Trả lời: 1,49%.

VI.6.25. Hằng số phân bố K_D của axit yếu HA giữa benzen và nước là 100. Tính thành phần cân bằng trong pha nước khi lắc 150,00 *ml* dung dịch

HA $2,00.10^{-2}$ M với 50,00 *ml* benzen đến cân bằng. Biết hệ số phân bố của quá trình chiết HA bằng benzen là 10 và hằng số phân li axit của axit HA trong nước là $9,00.10^{-7}$.

Hướng dẫn: Thiết lập biểu thức tính hệ số phân bố D để tính được giá trị $h = [H^+]$. Từ định luật bảo toàn vật chất, rút ra biểu thức tính $[HA]_w$, từ đó tính được $[HA]_w$ và $[A^-]_w$ khi biết giá trị h.

Trả lời: $[A^-]_w = 4,15.10^{-3}$ M, $[HA]_w = 4,615.10^{-4}$ M.

VI.6.26. Một hợp chất A bị đime hoá một phần trong ete với hằng số đime hoá là $K_{D_1} = 35$. Trộn 100,00 *ml* dung dịch A nồng độ 0,10 M với 20,00 *ml* ete. Sau khi hệ đạt cân bằng thì thấy nồng độ chất A còn lại trong pha nước là 0,025 M. Tính hằng số phân bố của hợp chất A giữa nước và ete.

Trả lời: $K_D \approx 2,66$.

VI.6.27.

a) Hằng số phân bố của chất A giữa nước và benzen là 20. Chiết 50,00 *ml* dung dịch nước A 0,25 M bằng 100,00 *ml* benzen. Tính % A còn lại trong nước.

b) Nếu chiết 100,00 *ml* A hai lần, mỗi lần với 50,00 *ml* benzen thì % A còn lại trong nước là bao nhiêu? Coi thể tích dung dịch nước là không thay đổi trong quá trình chiết.

Trả lời: a) % A = 2,44%; b) % A = 0,83%.

VI.6.28. Axit hữu cơ HA ($pK_a = 5,7$) có hằng số phân bố $K_D = 18$ giữa nước và metylisobutylxeton. Chiết 100,00 *ml* dung dịch nước HA có pH = 6,00 với metylisobutylxeton.

Tính % HA còn lại trong nước nếu phép chiết được tiến hành 3 lần, mỗi lần với 50,00 *ml* dung môi hữu cơ.

Hướng dẫn: Khi chiết bằng dung môi hữu cơ, chỉ có phần tử HA bị chiết, còn A^- không bị chiết. Tính lượng x_1 *mol* HA trong dung dịch nước

sau khi chiết lần thứ nhất bằng V_0 *ml* dung môi hữu cơ, từ x_0 *mol* HA ban đầu có trong V_w *ml* nước (trước khi bị chiết) theo biểu thức tính hệ số phân bố.

$$D_{HA} = K_D' = \frac{[HA]_o}{[HA]_w} = \frac{x_o - x_1}{V_o} \cdot \frac{V_w}{x_1}$$

Từ đó tính được lượng axit còn lại trong nước x_n sau n lần chiết

$$x_n = x_0 \left(\frac{1}{1 + K_D . \alpha_{HA} . \frac{V_0}{V_w}} \right)^n$$

Trả lời: % HA = 1,56%.

VI.6.29. Chiết 150 *ml* dung dịch axit hữu cơ HB (pK_a = 4,52) ở pH = 5,00 với metylisobutylxeton. Cho K_D = 7,0. Tính % axit HB đã bị chiết vào dung môi hữu cơ sau 2 lần chiết, mỗi lần với 100 *ml* dung môi.

Trả lời: % HB = 78,58%.

VI.6.30.

a) Có thể chiết hợp chất X từ dung dịch nước bởi ete. Hệ số phân bố của X giữa nước và ete là 9,75. Tính % X bị chiết từ dung dịch nước chứa 2,5 *mg* X nếu thể tích ete và thể tích dung dịch nước bằng nhau.

b) Tính % X bị chiết nếu ta chia thể tích ete ra làm 4 lần và chiết 4 lần thay cho chiết 1 lần như trong thí nghiệm a).

Hướng dẫn:

a) Có thể áp dụng công thức tính hiệu suất chiết, hoặc có thể tính % X còn lại sau 1 lần chiết, từ đó sẽ tính được % X bị chiết.

Hoặc cũng có thể tính lượng X bị chiết theo biểu thức tính hệ số phân bố D, từ đó sẽ tính được % X bị chiết

Trả lời: a) 90,7 %; b) 99,28 %.

VI.6.31. Hằng số phân bố của hợp chất X giữa ete và nước $K_D = \frac{[X]_o}{[X]_w} = 500$.

Lắc mạnh 1 *lit* dung dịch nước của X với 20,00 *ml* ete trong 5 phút. Ngừng lắc và xác định nồng độ X trong ete thấy $[X]_0 = 4{,}0.10^{-3}$ *M*.

a) Tính nồng độ X còn lại trong nước.

b) Tính nồng độ của X trong nước trước khi làm thí nghiệm.

c) Nếu chiết X từ 1 *lit* dung dịch nước hai lần, mỗi lần dùng 10,00 *ml* ete thì nồng độ mol của X còn lại trong nước sẽ là bao nhiêu?

Hướng dẫn: b) Lượng X trong nước trước khi làm thí nghiệm cũng chính là tổng lượng X có trong 2 pha. Hoặc từ biểu thức tính lượng X còn lại sau 1 lần chiết, ta sẽ tính được lượng X trong nước trước khi làm thí nghiệm.

Trả lời: a) $8{,}0.10^{-6}$ *M*; b) $8{,}8.10^{-5}$ *M*; c) $2{,}4.10^{-6}$ *M*.

VI.6.32. Hệ số phân bố K_D của chất tan A giữa rượu isobutylic và nước là 8,20.

a) Tính khối lượng A chiết được từ 50,00 *ml* dung dịch nước chứa 16,00 *gam* A sau khi chiết với 100,00 *ml* rượu isobutylic.

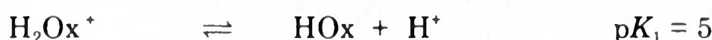
b) Tính khối lượng A chiết được sau 2 lần chiết, mỗi lần dùng 50,00 *ml* rượu.

Trả lời: a) 0,9195 *g*; b)15,81 *g*.

VI.6.33. Tính cân bằng trong hệ nhận được khi lắc 0,1 *lit* CCl_4 (chứa I_2) với 0,5 *lit* nước. Biết nồng độ của I_2 trong CCl_4 là 0,080 *M* và $K_D = 85{,}5$.

Trả lời: $[I_2]_o = 7{,}56.10^{-2}$ *M*; $[I_2]_w = 8{,}84.10^{-4}$ *M*.

VI.6.34. Tính hệ số phân bố và độ chiết của 8–oxiquinolin (HA) bằng $CHCl_3$ ở pH = 4,00 và tỉ số thể tích 2 pha là $V_o/V_w = 0{,}1$; $\lg K_D = 2{,}6$;



$$H_2Ox^+ \rightleftharpoons HOx + H^+ \qquad pK_1 = 5$$



$$HOx \rightleftharpoons Ox^- + H^+ \qquad pK_2 = 9{,}9$$

Trả lời: $D_{HA} = 4{,}57$; $E\% = 31{,}4\%$.

VI.6.35. Tính cân bằng trong hệ thu được khi lắc 0,8 *lit* dung dịch axit picric (HA) nồng độ $3,0.10^{-3}$ M với 0,4 *lit* benzen (giả thiết 2 dung môi không tan vào nhau). Cho biết $K_D = 232$; $\lg K_{HA} = 0,380$.

Trả lời: $[HA]_w = 2,95.10^{-6}$ M; $[HA]_o = 6,844.10^{-4}$ M.

VI.6.36. Axit thioaxetic HA có K_a (trong nước) nằm trong giới hạn từ $10^{-3} - 10^{-5}$. Có 2 dung dịch gồm 100 *ml* dung dịch nước chứa 2 *mmol* HA. Dung dịch 1 được đệm đến pH = 1,00 và chiết bằng 50,00 *ml* $CHCl_3$. Sau khi chiết dung dịch nước chứa 0,535 *mmol* HA.

Dung dịch 2 được đệm đến pH = 4,00 và cũng được chiết bằng 50,00 *ml* $CHCl_3$. Sau khi chiết dung dịch nước chứa 1,35 *mmol* HA. Giả thiết HA không bị đime hóa và cũng không phân li trong $CHCl_3$.

Hãy đánh giá pK_a của HA trong nước và đánh giá hằng số phân bố K_D.

Trả lời: $pK_a = 3,33$; $K_D \approx 5,48$.

PHỤ CHƯƠNG

CÁC BẢNG HẰNG SỐ QUAN TRỌNG[1]

Bảng 1: CHỈ SỐ HẰNG SỐ PHÂN LI AXIT ($pK_a = -\lg K_a$)

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
As	Axit asenic	H_3AsO_4	2,13	6,94	11,50	
	Axit asenơ	$H_3AsO_3(HAsO_2)$	9,29			
B	Axit boric	H_3BO_3	9,24			
Br	Axit bromic	$HBrO_3$	mạnh			
	Axit hypobromơ	HBrO	8,6			
	Axit bromhiđric	HBr	mạnh			
C	A. axetic	CH_3COOH	4,76			
	A. benzoic	C_6H_5COOH	4,20			
	A. butanoic	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,819			
	A. cacbonic	H_2CO_3 ($H_2O + CO_2$)	6,35	10,33		
	A. cloaxetic	$ClCH_2COOH$	2,85			
	A. dicloaxetic	$Cl_2CHCOOH$	1,23			
	EDTA	$(HO_2CCH_2)_2N(CH_2)_2-$ $-N(CH_2COOH)_2$	2,00	2,67	6,16	10,26 (0,1KCl)
	A. fomic	HCOOH	3,75			
	A. fumaric	*trans*-HOOCCH:CHCOOH	3,053	4,493		
	A. glycolic	$HOCH_2COOH$	3,833			
	Ion 8-hidroxiquinolini	$HOC_9H_6NH^+$	4,950	9,770		
	A. lactic	$CH_3CHOHCOOH$	3,860			
	A. maleic	*cis*-HOOCCHCHCOOH	1,89			

[1] Trích chủ yếu theo tài liệu [9] có tham khảo thêm một số tài liệu khác, chủ yếu ở 25^0C; lực ion $I = 0$.

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
C	A. malic	$HOOC\ CHOHCH_2COOH$	3,458	5,097		
	A. malonic	$HOOCCH_2COOH$	2,848	5,697		
	A. oxalic	$HOOCCOOH$	1,25	4,27		
	Phenol	C_6H_5OH	10,00			
	A. o–phtalic	$C_6H_4(COOH)_2$	2,94	5,41		
	A. picric	$(NO_2)_3C_2H_2OH$	0,37			
	A. propanoic	CH_3CH_2COOH	4,873			
	A. pyruvic	$CH_3COCOOH$	2,550			
	A. sucxinic	$HOOCCH_2CH_2COOH$	4,207	5,636		
	A. salisilic	$C_6H_4(OH)COOH$	2,975			
	A. tricloaxetic	Cl_3CCOOH	0,66			
	A. tactric	$HOOC(CHOH)_2COOH$	3,036	4,366		
	A. xitric	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	3,128	4,761	6,396	
	A. thioxianic	$HSCN$	0,89			
	A. xianhiđric	HCN	9,35			
	A. xianic	$HOCN$	3,66			
Cl	A. pecloric	$HClO_4$	mạnh			
	A. cloric	$HClO_3$	mạnh			
	A. clorơ	$HClO_2$	1,97			
	A. hipoclorơ	$HClO$	7,53			
	A. clohiđric	HCl	mạnh			
Cr	A. cromic	H_2CrO_4	–0,08	6,50		
		$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	14,64			
F	A. flohiđric	HF	3,17			
		$2HF \leftrightarrows H^+ + HF_2^-$	2,58			
Fe	A. feroxianic	$H_4Fe(CN)_6$	mạnh	mạnh	3,00	4,30
I	A. periođic	H_5IO_6	1,55	8,27		
	A. iođic	HIO_3	0,78			
	A. hypoiođơ	HIO	12,3			
	A. iohiđric	HI	mạnh			
Mn	A. pemanganic	$HMnO_4$	mạnh			

Nguyên tố	Tên axit	Công thức phân tử	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
N	A. nitric	HNO_3	mạnh			
	A. nitrơ	HNO_2	3,29			
	A. hiđrazoic	HN_3	4,66			
	Ion amoni	NH_4^+	9,244			
	Ion anilini	$C_6H_5NH_3^+$	4,61			
	Ion alani	$HOOCCH(CH_3)NH_3^+$	2,348	9,867		
	I. metylamoni	$CH_3NH_3^+$	10,60			
	I. dimetylamoni	$(CH_3)_2NH_2^+$	10,87			
	I. trimetylamoni	$(CH_3)_3NH^+$	9,87			
	I. etylamoni	$C_2H_5NH_3^+$	10,636			
	I.etylenđiamoni	$^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$	6,848	9,928		
	I.etanolamoni	$HOC_2H_4NH_3^+$	9,498			
	I. hiđrazini	$H_2NNH_3^+$	7,979			
	I. hiđroxylamoni	$HONH_3^+$	5,959			
	I. piriđini	$C_5H_5NH^+$	5,229			
	i. piperiđini	$C_5H_{11}NH^+$	11,125			
	I. propylamoni	$CH_3CH_2CH_2NH_3^+$	10,566			
	I. glyxini	$HOOCCH_2NH_3^+$	2,350	9,778		
	I. phenylalani	$HOOCCH(CH_2C_6H_5)NH_3^+$	2,21	9,18		
	I.1,10-phenantrolini		4,86			
O	Hiđropeoxit	H_2O_2	11,65			
P	A photphoric	H_3PO_4	2,148	7,21	12,32	
	A. photphorơ	H_3PO_3	1,5	6,79		
	A. pyrophotphoric	$H_4P_2O_7$	1,52	2,36	6,60	9,25
S	A. sunfuric	H_2SO_4	mạnh	1,99		
	A. sunfurơ	$H_2SO_3(SO_2 + H_2O)$	1,76	7,21		
	A. thiosunfuric	$H_2S_2O_3$	0,52	1,60		
	A. sunfuhiđric	H_2S	7,02	12,90		
Si	A. silixic	$Si(OH)_4$	9,46	12,56		0,5$NaClO_4$
			9,43	12,71		3$NaClO_4$

Bảng 2: HẰNG SỐ TẠO PHỨC HIĐROXO CỦA CÁC ION KIM LOẠI

$$iM^{n+} + jH_2O \leftrightarrows M_i(OH)_j^{(ni-j)+} + jH^+ \qquad {}^*\beta_{ji} = \frac{(M_i(OH)_j^{(n-j)+})(H^+)^j}{(M^{n+})^i}$$

$$M(OH)_j^{(n-j)+} \leftrightarrows M(OH)_{j-1}^{(n-j+1)^+} + OH^- \qquad K_{bj} = \frac{(M(OH)_{j-1}^{(n-j+1)})^+(OH^-)}{(M(OH)_j^{(n-j)+})}$$

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-\lg{}^*\beta$	pK_b	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + H_2O \leftrightarrows AgOH + H^+$	0	11,7	2,3	
	$Ag^+ + 2H_2O \leftrightarrows Ag(OH)_2^- + 2H^+$	0	23,8	1,9	
	$Ag(OH)_2^- \leftrightarrows AgOH + OH^-$	0		– 3,5	
Al	$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrows AlOH^{2+} + H^+$	0	4,3	9,7	
	$2Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	0	14,56		
	$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrows Al(OH)_4^- + 4H^+$	≠	24,25	–	
	$Al(OH)_4^- \leftrightarrows Al(OH)_3 + OH^-$	≠	–	0,68	
Ba	$Ba^{2+} + H_2O \leftrightarrows BaOH^+ + H^+$	0	13,36	0,64	
Be	$Be^{2+} + H_2O \leftrightarrows BeOH^+ + H^+$	1 $NaClO_4$	6,52	–	
	$2Be^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Be_2OH^{3+} + H^+$	1 $NaClO_4$	3,51	–	
Bi	$Bi^{3+} + H_2O \leftrightarrows BiOH^{2+} + H^+$	3 $NaClO_4$	1,58	12,42	
	$6Bi^{3+} + 6H_2O \leftrightarrows Bi_6O_6^{6+} + 12H^+$	3 $NaClO_4$	0,33	–	
Ca	$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrows CaOH^+ + H^+$	3 $LiClO_4$	12,60	1,40	
Cd	$Cd^{2+} + H_2O \leftrightarrows CdOH^+ + H^+$	3 $LiClO_4$	10,2	–	
	$2Cd^{2+} + H_2O \leftrightarrows Cd_2OH^{3+} + H^+$	3 $LiClO_4$	9,10	–	
Co	$Co^{2+} + H_2O \leftrightarrows CoOH^+ + H^+$	0	11,20	2,80	
	$Co^{3+} + H_2O \leftrightarrows CoOH^{2+} + H^+$	1$NaClO_4$	1,78	–	

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-\lg^*\beta$	pK_b	Ghi chú
Cr	$Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrows CrOH^{2+} + H^+$	~ 0	3,8	10,2	
	$Cr^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	~ 0	10,0	7,8	
	$Cr^{3+} + 4H_2O \leftrightarrows Cr(OH)_4^- + 4H^+$	≠	26,0	–	
	$Cr(OH)_4^- \leftrightarrows Cr(OH)_3 + OH^-$	≠	–	–0,4	
Cu	$Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrows CuOH^+ + H^+$	0	8,0	6,0	
	$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_2 + 2H^+$	0	6,8	15,2	
	$2Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Cu_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	0	10,9	–	
	$Cu^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_3^- + 3H^+$	0	27,2	–	
	$Cu^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	0	40,3	0,90	
	$Cu(OH)_3^- \leftrightarrows Cu(OH)_2 + OH^-$	0	–	–5,0	
Fe	$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^+ + H^+$	0	5,92	8,08	
	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows FeOH^{2+} + H^+$	0	2,17	11,83	
	$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	0	2,85	–	
Hg	$Hg^{2+} + H_2O \leftrightarrows HgOH^+ + H^+$	0	3,65	10,35	
	$Hg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Hg(OH)_2 + 2H^+$	0	7,72	9,93	
	$Hg^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Hg(OH)_3^- + 3H^+$	0	22,57	–0,85	
	$Hg_2^{2+} + H_2O \leftrightarrows Hg_2OH^+ + H^+$	0,5 $NaClO_4$	5,0	–	
Mg	$Mg^{2+} + H_2O \leftrightarrows MgOH^+ + H^+$	0,1	12,8	1,2	
Mn	$Mn^{2+} + H_2O \leftrightarrows MnOH^+ + H^+$	0	10,6	–	
	$Mn(OH)_3^- \leftrightarrows Mn(OH)_2 + OH^-$	0	–	–5,0	
Ni	$Ni^{2+} + H_2O \leftrightarrows NiOH^+ + H^+$	0	8,94	5,06	

Nguyên tố	Phương trình phản ứng ion hoá	Lực ion, môi trường ion	$-lg^*\beta$	pK_b	Ghi chú
Pb	$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrows PbOH^+ + H^+$	0,3 $NaClO_4$	7,8	6,2	
	$Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Pb(OH)_2 + 2H^+$	0,3 $NaClO_4$	17,2	6,4	
	$Pb^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Pb(OH)_3^- + 3H^+$	0,3 $NaClO_4$	28,0	3,2	
	$4Pb^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Pb_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	0,3 $NaClO_4$	19,9	–	
	$3Pb^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Pb_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	0,3 $NaClO_4$	23,4	–	
	$6Pb^{2+} + 8H_2O \leftrightarrows Pb_6(OH)_8^{4+} + 8H^+$	0,3 $NaClO_4$	42,7	–	
Sb	$SbO^+ + 2H_2O \leftrightarrows Sb(OH)_3 + H^+$	0	0,87	13,03	
	$SbO^+ + 3H_2O \leftrightarrows Sb(OH)_4^- + 2H^+$	0	11,87	3,0	
Sn	$Sn^{2+} + H_2O \leftrightarrows SnOH^+ + H^+$	0	2,07	11.93	
	$Sn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_2 + 2H^+$	0	7,06	9,01	
	$Sn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Sn(OH)_3^- + 3H^+$	0	16,61	4,45	
	$Sn^{2+} + H_2O \leftrightarrows SnOH^+ + H^+$	3 $NaClO_4$	3,9	10,3	
	$2Sn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Sn_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	3 $NaClO_4$	4,45	–	
	$3Sn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrows Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	3 $NaClO_4$	6,77	–	
	$Sn(OH)_3^- \leftrightarrows Sn(OH)_2 + OH^-$	0	–	–0,8	
Sr	$Sr^{2+} + H_2O \leftrightarrows SrOH^+ + H^+$	0	13,18	0,82	
Zn	$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrows ZnOH^+ + H^+$	0	8,96	4,94	
	$Zn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrows Zn(OH)_3^- + 3H^+$	0,1 $NaClO_4$	28,4	–	
	$2Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrows Zn_2OH^{3+} + H^+$	3 $LiClO_4$	8,7	–	

Bảng 3: HẰNG SỐ TẠO PHỨC (Ở 25^0C, LỰC ION I = 0)

k_i chỉ hằng số tạo phức từng nấc; β_i chỉ hằng số tạo thành tổng hợp
(Các số liệu được ghi từ i = 1 đến i = n theo thứ tự từ trên xuống)

Ion kim loại	Phối tử	lgk_i	lg β_i	Ghi chú
Ag^+	Br^-	4,38	4,38	
		2,96	7,34	
		0,66	8,00	
		0,73	8,73	
	CN^-	–	–	
			20,48	21,10 (I = 0,3)
		1,32	21,80	
		–0,13	20,67	
	Cl^-	3,04	3,04	
		2,00	5,04	
		0,00	5,04	
		0,26	5,30	
	I^-	6,58	6,58	
		5,12	12,70	
		1,40	13,10	
	NH_3	3,32	3,32	30^0C
		3,92	7,23	30^0C
	SCN^-	4,8	4,8	
		3,43	8,23	
		1,27	9,50	
		0,20	9,52	
	$S_2O_3^{2-}$	8,82	8,82	20^0C
		4,64	13,46	
	$EDTA^{4-}$	7,32	7,32	20^0C; I = 0,1
Al^{3+}	F^-	6,13	6,13	I = 0,53
		5,02	11,15	I = 0,53
		3,85	15,00	I = 0,53
		2,75	17,75	I = 0,53
		1,62	19,37	I = 0,53
		0,47	19,84	I = 0,53
	$C_2O_4^{2-}$	5,97	5,97	I = 0,1

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
	$C_2O_4^{2-}$	5,04	15,97	
	$EDTA^{4-}$	16,13	16,13	20^0C; 0,1
Ba^{3+}	$EDTA^{4-}$	7,78	7,78	
Bi^{3+}	Br^-	2,26	2,26	$HClO_4$ 1*M*
		2,00	4,26	
		1,92	6,18	$NaClO_4$ 2*M*
		1,62	7,80	
	Cl^-		$\lg\beta_4 = 5,54$	
	I^-		$\lg\beta_4 = 14,95$	$HClO_4$ 1*M* +
			$\lg\beta_5 = 16,80$	$NaClO_4$ 2*M*
			$\lg\beta_6 = 18,90$	20^0C
	SCN^-		$\lg\beta_4 = 3,41$	0,4$HClO_4$
			$\lg\beta_6 = 4,23$	
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	2,13	2,13	
	$EDTA^{4-}$	10,70	10,70	20^0C; 0,1
	CH_3COO^-	1,18		
Cd^{2+}	Br^-	2,23	2,23	
		0,77	3,00	
		-0,17	2,83	
		0,10	2,93	
	Cl^-	1,95	1,95	
		0,54	2,49	
		-0,15	2,34	
		-0,70	1,64	
	CN^-	6,01	6,01	
		5,11	11,12	
		4,53	15,65	
		2,27	17,92	
	CH_3COO^-	1,93	1,93	
		1,22	3,15	
	I^-	2,28	2,28	
		1,64	3,92	
		1,08	5,00	
Cd^{2+}		1,10	6,10	
	$C_2O_4^{2-}$	3,52	3,52	
		1,77	5,29	

Ion kim loại	Phối tử	lgk_i	lg β_i	Ghi chú
Cd^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	3,52	3,52	
		1,77	5,29	
	NH_3	2,55	2,55	
		2,01	4,56	
		1,34	5,90	
		0,84	6,74	
	$EDTA^{4-}$	16,46	16,46	20°C; 0,1
Co^{2+}	NH_3	1,99	1,99	20°C; I = 0
		1,51	3,50	
		0,93	4,43	
		0,64	5,07	
		0,06	5,13	
		−0,74	4,39	
	SCN^-	3,00	3,00	≠
		0,00	3,00	≠
		−0,70	2,30	≠
		−0,04	2,26	≠
	CN^-		lgβ_6 = 19,09	5M $CoCl_2$
	$EDTA^{4-}$	16,31	16,31	20°C; 0,1
Co^{3+}	NH_3	7,3	7,3	30°C; 2(NH_4NO_3)
		6,7	14,0	30°C; 2(NH_4NO_3)
		6,1	20,1	30°C; 2(NH_4NO_3)
		5,6	25,7	30°C; 2(NH_4NO_3)
		5,05	30,75	30°C; 2(NH_4NO_3)
		4,41	35,16	30°C; 2(NH_4NO_3)
	$EDTA^{4-}$	36,0	36,0	0,1
Cu^{2+}	NH_3	4,04	4,04	
		3,43	7,47	
		2,80	10,27	
		1,48	11,75	
	CH_3COO^-	2,21	2,21	
		1,42	3,66	
	$C_2O_4^{2-}$		lgβ_2= 8,5	0,1
	$EDTA^{4-}$	18,80	18,80	20°C; 0,1
	CN^-		lgβ_4 = 25,0	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Cu^{2+}	SCN^-		$\lg\beta_3 = 5,19$ $\lg\beta_4 = 6,52$	0,7 ($Mg(NO_3)_2$)
Cu^+	NH_3	5,93 4,93	5,93 10,86	2 (NH_4NO_3)
	CN^-		$\lg\beta_2 = 24,0$ $\lg\beta_3 = 28,59$ $\lg\beta_4 = 30,29$	
	SCN^-		$\lg\beta_2 = 12,11$ $\lg\beta_3 = 11,60$	18^0; ≠ C
Cr^{3+}	EDTA	24,0	24,0	0,1
Fe^{3+}	SCN^-	3,03 1,94 1,40 0,80 0,02	3,03 4,97 6,37 7,17 7,19	≠ ≠ ≠ ≠ ≠
	F^-	5,18 3,89 3,03	5,18 9,07 12,10	
	CN^-		$\lg\beta_6 = 42$	
	CH_3COO^-	3,38 3,1	3,38 6,48	
	HPO_4^{2-}	9,35	9,35	0,662
	$H_2PO_4^-$	3,50	3,50	
	$C_2O_4^{2-}$	9,4 6,80 4,0	9,4 16,2 20,2	
	EDTA	25,1	25,1	20^0C, 0,1
Fe^{2+}	CN^-		$\lg\beta_6 = 35$	20^0C; 0,1
	$EDTA^{4-}$	14,33	14,33	
Hg^{2+}	Br^-	9,00 8,10 2,30 1,6	9,00 17,10 19,40 21,0	0,5 0,5 0,5 0,5
	Cl^-	7,30 6,70	7,30 14,00	

Ion kim loại	Phối tử	lgk_i	lg β_i	Ghi chú
Hg^{2+}	Cl^-	1,0	15,0	
		0,6	15,6	
	CN^-	17,00	17,00	
		15,75	32,75	
		3,56	36,31	
		2,66	38,97	
	SCN^-	9,08	9,08	I = 1,0
		8,18	17,26	
		2,71	19,97	
		1,83	20,8	
	F^-	1,03	1,03	0,5
	I^-	12,87	12,87	0,5
		10,75	23,82	0,5
		3,78	27,60	0,5
		2,23	29,83	0,5
	NH_3	8,8	8,8	0,5
		8,6	17,4	0,5
		1,0	18,4	0,5
		0,7	19,1	0,5
	S^{2-}		lgβ_2 = 54,7	≠
	SO_3^{2-}		lgβ_2 = 22,85	3,0
	$S_2O_3^{2-}$	–	–	
		–	29,86	
		2,40	32,26	
		1,35	33,61	
	$EDTA^{4-}$	21,80	21,80	20^{0}C; 0,1
I^-	I_2		2,87	
	$I_2(r) \leftrightarrows I_2$		lg$K$ = −2,88	
Mg^{2+}	$P_2O_7^{4-}$	5,70	5,70	0,02KNO_3
	HPO_4^{2-}	2,50	2,50	
	SO_4^{2-}	2,23	2,23	
	$S_2O_3^{2-}$	1,79	1,79	
	$C_2O_4^{2-}$	3,43	3,43	0,2
	$EDTA^{4-}$	8,69	8,69	20^{0}C; 0,1

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Mn^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	3,82 1,43	3,82 5,25	
	SO_4^{2-}	2,28	2,28	
	$S_2O_3^{2-}$	1,95	1,95	
	$EDTA^{-4}$	13,79	13,79	
Ni^{2+}	CN^-		$\lg\beta_4 = 30,22$	
	NH_3	2,72 2,17 1,66 1,12 0,67 -0,03	2,72 4,89 6,55 7,67 8,34 8,31	
	$S_2O_3^{2-}$	2,06	2,06	
	SO_4^{2-}	2,40	2,40	
	$C_2O_4^{2-}$		$\lg\beta_2 = 6,51$	
	$EDTA^{4-}$	18,62	18,62	20^0C; 0,1
Pb^{2+}	Br^-	1,77	1,77	
	SCN^-	1,09 1,43	1,09 2,52	≠ ≠
	Cl^-	1,42	1,42 $\lg\beta_3 = 1,8$	
	I^-	1,46	1,46 $\lg\beta_3 = 3,9$ $\lg\beta_4 = 4,5$	
	CH_3COO^-	2,68 1,40	2,68 4,08	
	$C_2O_4^{2-}$	4,20 2,11	4,20 6,31	1 1
	$EDTA^{4-}$	18,04	18,04	20^0C; 0,1
Sn^{2+}	Br^-	1,11 0,70 -0,55	1,11 1,81 1,46	
	Cl^-	1,51 0,73 -0,21	1,51 2,24 2,03	

Ion kim loại	Phối tử	$\lg k_i$	$\lg \beta_i$	Ghi chú
Sn^{2+}		-0,55	1,48	
Sn^{4+}	Cl^-		$\lg\beta_6$ = 0,82	≠
Sr^{2+}	$C_2O_4^{2-}$	2,54	2,54	
	$P_2O_7^{4-}$	4,66	4,66	≠
	$S_2O_3^{2-}$	2,04	2,04	
	$EDTA^{4-}$	8,63	8,63	20^0C; 0,1
Zn^{2+}	CN^-	5,3 6,4 5,0 4,6	5,3 10,7 15,7 20,6	3,0 3,0 3,0 3,0
	NH_3	2,21 2,29 2,36 2,03	2,21 4,50 6,86 8,89	
	$C_2O_4^{2-}$	4,87 2,78	4,87 7,65	
	$EDTA^{4-}$	16,5	16,50	20^0C; 0,1

Bảng 4: MỘT SỐ GIÁ TRỊ THẾ ĐIỆN CỰC TIÊU CHUẨN

l: chỉ trạng thái lỏng; ↓ chỉ trạng thái rắn; ↑ chỉ trạng thái khí;
(aq): chỉ trạng thái tan trong nước.

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrows Ag\downarrow$	0,799	13,5	
Al	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrows Al\downarrow$	−1,662	−84,3	
As	$H_3AsO_4 + 5H^+ + 5e \leftrightarrows As\downarrow + 4H_2O$	0,37	31,3	
	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_3AsO_3 + H_2O$	0,559	18,9	0,577 *V* trong HCl, $HClO_4$ 1*M*
	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e \leftrightarrows As\downarrow + 4OH^-$	−0,68	−34,5	
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrows AsO_2^- + 4OH^-$	−0,67	−22,6	
	$As\downarrow + 3H^+ + 3e \leftrightarrows H_3As\uparrow$	−0,60	−30,4	
Ba	$Ba^{2+} + 2e \leftrightarrows Ba\downarrow$	−2,906	−98,3	
Bi	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \leftrightarrows Bi\downarrow + H_2O$	0,320	16,21	
	$BiCl_4^- + 3e \leftrightarrows Bi\downarrow + 4Cl^-$	0,16	8,11	
Br	$Br_2(l) + 2e \leftrightarrows 2Br^-$	1,065	36,01	
	$Br_2(aq) + 2e \leftrightarrows 2Br^-$	1,085	36,70	
	$2HBrO + 2H^+ + 2e \leftrightarrows Br_2(l) + 2H_2O$	1,60	54,1	
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrows Br_2(l) + 6H_2O$	1,52	257	
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrows Br^- + 3H_2O$	1,44	146	
C	$(CN)_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows 2HCN$	0,37	12,5	
	$2CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2C_2O_4$	−0,49	−16,5	
	$CNO^- + H_2O + 2e \leftrightarrows CN^- + 2OH^-$	−0,96	−32,4	
Ca	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrows Ca$	−2,866	− 96,9	
Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrows Cd$	−0,402	−13,6	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lgK	Ghi chú
Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrows Cd$	-0,402	-13,6	
Ce	$Ce^{4+} + e \leftrightarrows Ce^{3+}$			1,70 V ($HClO_4$ 1M); 1,61 V (HNO_3 1M); 1,44 V (H_2SO_4 1M)
Cl	$Cl_2\uparrow + 2e \leftrightarrows 2Cl^-$	1,359	45,95	
	$HClO + H^+ 2e \leftrightarrows Cl^- + H_2O$	1,50	50,7	
	$HClO_2 + 3H^+ + 4e \leftrightarrows Cl^- + 2H_2O$	1,56	105	
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45	147	
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \leftrightarrows Cl^- + 4H_2O$	1,38	187	
Cr	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrows Cr\downarrow$	-0,744	-37,7	
	$Cr^{3+} + e \leftrightarrows Cr^{2+}$	-0,408	-6,90	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	135	
	$Cr_2O_4^{2-} + 4H_2O + 3e \leftrightarrows Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	-0,13	-6,9	
Co	$Co^{2+} + 2e \leftrightarrows Co\downarrow$	-0,277	-9,38	
	$Co^{3+} + e \leftrightarrows Co^{2+}$	1,84	31,11	
	$Co(OH)_3\downarrow + e \leftrightarrows Co(OH)_2\downarrow + OH^-$	0,17	2,87	
Cu	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrows Cu\downarrow$	0,337	11,39	
	$Cu^{2+} + e \leftrightarrows Cu^+$	0,153	2,59	
	$Cu^+ + e \leftrightarrows Cu\downarrow$	0,521	8,81	
	$Cu^{2+} + I^- + e \leftrightarrows CuI\downarrow$	0,86	14,50	
F^-	$F_2\uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows 2HF$ (aq)	3,06	103,5	
Fe	$Fe^{3+} + e \leftrightarrows Fe^{2+}$	0,771	13,02	
	$Fe^{3+} + 3e \leftrightarrows Fe$	-0,0363	-1,82	
	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrows Fe$	-0,440	-41,86	
H	$2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2\uparrow$	0,000	1,00	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, *V*	lg*K*	Ghi chú
Hg	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrows Hg\ (l)$	0,854	28,88	
	$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrows 2Hg\ (l)$	0,788	26,64	0,774*V* (HCl 1*M*); 0,776 ($HClO_4$ 1*M*); 0,674 (H_2SO_4 1*M*)
	$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrows Hg_2^{2+}$	0,920	31,11	0,907*V* ($HClO_4$ 1*M*)
	$Hg_2Cl_2\downarrow + 2e \leftrightarrows 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,268	9,06	0,244 *V* (KCl bh); 0,282*V* (KCl 1*M*); 0,334 (KCl 0,1*M*)
	$Hg_2SO_4\downarrow + 2e \leftrightarrows 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,615	20,79	
I	$I_2\downarrow + 2e \leftrightarrows 2I^-$	0,5345	18,07	
	$I_2(aq) + 2e \leftrightarrows 2I^-$	0,6197	20,95	
	$I_3^- + 2e \leftrightarrows 3I^-$	0,5355	18,11	
	$HIO + H^+ + 2e \leftrightarrows I^- + H_2O$	0,99	33,5	
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrows I_2\downarrow + 6H_2O$	1,196	202	
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrows I_2(aq) + 6H_2O$	1,19	201	
	$IO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrows I^- + 3H_2O$	1,08	109	
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrows I^- + 6OH^-$	0,26	26,4	
K	$K^+ + e \leftrightarrows K\downarrow$	-2,925	-49,4	
Li	$Li^+ + e \leftrightarrows Li\downarrow$	-3,045	-51,48	
Mg	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrows Mg\downarrow$	-2,369	-88,10	
Mn	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrows Mn\downarrow$	-1,180	- 39,90	
	$Mn^{3+} + e \leftrightarrows Mn^{2+}$	1,51	25,5	trong H_2SO_4 7,5 *M*
	$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \leftrightarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	41,6	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	127,6	
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrows MnO_2\downarrow + 2H_2O$	1,695	85,97	
	$MnO_4^- + e \leftrightarrows MnO_4^{2-}$	0,564	9,54	
N	$N_2\uparrow + 5H^+ + 4e \leftrightarrows N_2H_5^+$	-0,23	-15,55	
	$N_2\uparrow + 8H^+ + 6e \leftrightarrows 2NH_4^+$	0,306	31,04	
	$HNO_2 + H^+ + e \leftrightarrows NO\uparrow + H_2O$	1,00	16,91	
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \leftrightarrows HNO_2 + H_2O$	0,94	31,78	
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrows NO\uparrow + 2H_2O$	0,96	48,7	

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Na	$Na^+ + e \leftrightarrows Na\downarrow$	−2,713	−45,87	
Ni	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrows Ni\downarrow$	−0,233	−7,87	
O	$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \leftrightarrows 2H_2O$	1,229	83,11	
	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2O_2$	0,682	23,06	
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows 2H_2O$	1,776	60,06	
	$HO_2 + H_2O + 2e \leftrightarrows 3OH^-$	0,88	29,75	
	$O_3\uparrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows O_2\uparrow + H_2O$	2,07	70,0	
Pb	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrows Pb\downarrow$	−0,126	−4,26	
	$PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \leftrightarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	49,20	
	$PbSO_4\downarrow + 2e \leftrightarrows Pb\downarrow + SO_4^{2-}$	−0,350	−11,83	
Pt	$PtCl_4^{2-} + 2e \leftrightarrows Pt_{(r)} + 4Cl^-$	+0,73	24,66	
	$PtCl_6^{2-} + 2e \leftrightarrows PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	22,97	
S	$S\downarrow + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_2S\uparrow$	0,141	4,77	
	$S + 2e \leftrightarrows S^{2-}$	−0,48	−16,2	
	$S_2^{2-} + 2e \leftrightarrows 2S^{2-}$	−0,531	−17,9	
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \leftrightarrows S\downarrow + 3H_2O$	0,450	30,43	
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \leftrightarrows SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93	−31,4	
	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrows 2SO_4^{2-}$	2,01	68,0	
	$S_4O_6^{2-} + 2e \leftrightarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,08	2,70	
Sb	$Sb_2O_5\downarrow + 6H^+ + 4e \leftrightarrows 2SbO^+ + 3H_2O$	0,581	39,30	
Sn	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrows Sn\downarrow$	− 0,138	− 4,67	trong HCl 1*M*
	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrows Sn^{2+}$	0,154	5,21	0,14*V* (HCl 1*M*); 0,13*V* (HCl 2*M*)

Nguyên tố	Phương trình nửa phản ứng	E^0, V	lg*K*	Ghi chú
Sr	$Sr^{2+} + 2e \leftrightharpoons Sr\downarrow$	-2,89	-97,7	
Ti	$Ti^{2+} + 2e \leftrightharpoons Ti\downarrow$	-1,63	-55,3	
	$Ti^{3+} + e \leftrightharpoons Ti^{2+}$	-0,369	-6,24	
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightharpoons Ti^{3+} + 2H_2O$	0,099	1,67	
Tl	$Tl^+ + e \leftrightharpoons Tl\downarrow$	-0,336	-5,7	
	$Tl^{3+} + 2e \leftrightharpoons Tl^+$	1,25	42,26	
U	$UO_2^+ + 4H^+ + e \leftrightharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,39	6,59	
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \leftrightharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,33	11,28	
	$UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e \leftrightharpoons UOH^{3+} + H_2O$	0,254	8,58	
	$UO_2^{2+} + e \leftrightharpoons UO_2^+$	0,16	2,70	
	$UOH^{3+} + H^+ + e \leftrightharpoons U^{3+} + H_2O$	-0,539	-9,10	
	$U^{4+} + e \leftrightharpoons U^{3+}$	-0,63	-11,49	
V	$V^{2+} + 2e \leftrightharpoons V$	-1,18	-40,0	
	$V^{3+} + e \leftrightharpoons V^{2+}$	-0,256	-4,33	
	$VO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightharpoons V^{3+} + H_2O$	0,359	6,07	
	$VO_2^+ + 2H^+ + e \leftrightharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,00	16,91	
Zn	$Zn^{2+} + 2e \leftrightharpoons Zn$	-0,763	-25,80	

Bảng 5: CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_s = -\lg K_S$) Ở 25^0C

	AsO_4^{3-}	BO_2^-	CNO^-	CO_3^{2-}	CH_3COO^-	$C_2O_4^{2-}$	T^{2-} (tatrat)	Oxin (Oxinat)	CN^-
Ag^+	22,2	2,4	6,6	11,09	2,7	10,46	6,2		16,0
Al^{3+}	15,8							29,0	
Ba^{2+}	50,1			8,30		6,8			
Bi^{3+}	9,4								
Ca^{2+}	18,2			8,35		8,75	6,1		
Cd^{2+}	32,7	8,6		13,74		7,8			
Co^{2+}	28,1	8,5		12,8		7,7			
Co^{3+}									
Cu^+									19,5
Cu^{2+}	35,1			9,6		7,5		23,38	
Cr^{3+}	20,1								
Fe^{2+}				10,5		6,7			
Fe^{3+}	20,2							31,86	
Hg^{2+}									
Hg_2^{2+}				16,05	14,7	13,0	9,7		39,3
Mg^{2+}	19,7			5,0		4,8		15,2	
Mn^{2+}	28,7			9,3		4,4			
Ni^{2+}	25,5			6,87		9,4			
Pb^{2+}	35,4			13,14		10,05			
Sn^{2+}									
Sr^{2+}	18,0			10,0		6,4			
Zn^{2+}	27,0			10,0		8,9		20,4	15,5

CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_S = -\lg K_S$) Ở 25^0C (tiếp theo)

	Cl^-	Br^-	I^-	IO_3^-	SCN^-	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Hg(SCN)_4^{2-}$	F^-
Ag^+	10,0	12,30	16,0	7,51	11,96	44,07	24,0		
Al^{3+}									
Ba^{2+}				8,81					5,82
Bi^{3+}									
Ca^{2+}				6,15					10,41
Cd^{2+}				7,64		17,38		5,42	10,4
Co^{2+}						14,7		6,54	
Co^{3+}									
Cu^+	6,73	8,3	12,0		14,77				
Cu^{2+}				7,13		15,9		7,48	
Cr^{3+}									
Fe^{2+}									
Fe^{3+}						40,5			
Hg^{2+}									
Hg_2^{2+}	17,3	22,4	28,33	17,89	19,52	11,9	20,1		
Mg^{2+}									8,18
Mn^{2+}						12,1			
Ni^{2+}						14,9			
Pb^{2+}	4,8	5,68	7,86	12,61	4,7	14,5			7,49
Sn^{2+}									
Sr^{2+}				6,45					8,58
Zn^{2+}				5,39		15,68		7,51	

CHỈ SỐ TÍCH SỐ TAN ($pK_S = -\lg K_S$) Ở 25°C (tiếp theo)

	CrO_4^{2-}	$P_2O_7^{2-}$	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	S^{2-}	OH^-
Ag^+	11,89		17,59		4,83	13,9	49,2	7,7
Al^{3+}			18,2					32,4
Ba^{2+}	9,93		22,5	7,40	9,96	6,5		
Bi^{3+}			22,9				97,0	30,4
Ca^{2+}			28,92	6,58	4,62	7,1		5,43
Cd^{2+}			32,6				26,1	13,55 (hoạt động) 14,20 (muồi)
Co^{2+}			34,7	6,7			20,4(α); 24,7 (β)	14,2 (xanh); 14,8 (hồng mới); 15,7 (hồng để lâu)
Cr^{3+}			(a)					29,8 – 30,7
Cu^+							47,6	14,0
Cu^{2+}	5,44	15,1	36,9				35,2	19,8
Fe^{2+}			26,4				17,2	15,1
Fe^{3+}			21,9					37
Hg_2^{2+}	8,70	13,7		12,4	6,13		có HgS↓ + Hg↓	không bền
Hg^{2+}		18,7					51,8 (đen); 52,4 (đỏ)	25,5
Mg^{2+}			27,20	5,82				9,2 (hoạt động); 10,9
Mn^{2+}							9,6 (hồng); 12,6 (lục)	12,6
Ni^{2+}		12,8	30,3				18,5 (α); 24,0 (β); 25,7 (γ)	14,7 (mới); 14,2 (muồi)
Pb^{2+}	13,7		43,53	9,9	7,66		26,6	14,9; 15,1 (vàng); 15,3 (đỏ)
Sn^{2+}							25,0	26,2
Sr^{2+}	4,65		27,4	6,2	6,46			
Zn^{2+}			35,42				23,8 (α); 21,6 (β)	

(a) 22,62 (lục) 17,0 (tím)

(b) $MgNH_4PO_4\downarrow \rightleftarrows Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$ $\quad\quad pK_s = 12,6$

***Bảng 6*: LOGARIT HẰNG SỐ ĐỊNH LUẬT HENRI, lgλ ĐỐI VỚI CÂN BẰNG R(aq) ⇆ R↑**

$\lambda = \frac{p_R}{(R)}$ (p áp suất riêng phần của khí R; (R) hoạt độ của R)

Khí \ t°C	0	20	25	30	40	60	80	90
H_2	3,02	3,10	3,12	3,14	3,16	3,24	3,41	3,64
CO_2	1,12	1,42	1,48	1,54	1,66	1,89	–	–
N_2	3,00	3,17	3,21	3,24	3,30	3,43	3,62	3,35
NO	2,48	2,68	2,72	2,77	2,82	2,96	3,18	3,42
N_2O	–	1,57	1,62	–	–	–	–	–
O_2	2,66	2,85	2,92	2,96	3,02	3,15	3,37	3,60
H_2S	0,69	0,94	0,99	1,05	1,14	1,27	1,44 (ở 100°C)	
SO_2	–0,52	–0,18	–0,10	–0,02	0,12	0,31	0,48	0,55
Cl_2	0,68	1,00	1,05	1,09	1,19	1,34	1,51	1,74

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] *Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng;* ***Một số vấn đề chọn lọc của hoá học.*** Tập 2, 3. NXB Giáo dục, Hà Nội 2002.

[2] *Nguyễn Tinh Dung;* ***Hoá học phân tích. Phần I. Lí thuyết cơ sở (cân bằng ion).*** NXB Giáo dục, Hà Nội 1977, tái bản 1981.

[3] *Nguyễn Tinh Dung;* ***Bài tập Hoá học phân tích,*** NXB Giáo dục, Hà Nội 1982.

[4] *Nguyễn Tinh Dung;* ***Hoá học phân tích. Cân bằng ion trong dung dịch.*** NXB Đại học Sư phạm, 2005. Tái bản lần 1: 2009, lần 2: 2011.

[5] *Nguyễn Tinh Dung;* ***Hoá học phân tích. Phần II. Các phản ứng ion trong dung dịch nước.*** NXB Giáo dục Hà Nội 2003, tái bản lần thứ hai.

[6] *Nguyễn Tinh Dung, Hoàng Nhâm, Trần Quốc Sơn, Phạm Văn Tư;* ***Tài liệu nâng cao và mở rộng kiến thức hoá học phổ thông trung học.*** NXB Giáo dục, Hà Nội 1999, tái bản 2002, tr.77 – 131.

[7] *Бугаевский А.А;* ***Расчёт Химических равновесий в растворе.*** Издательство "Вища Щкола", Харьков 1980.

[8] *Комаръ Н.П;* ***Химическая Метрология, Т.1. Гомогенные ионные равновесия.*** Издательство "Вища Щкола", Харьков 1983.

[9] *Комаръ Н.П;* ***Химическая Метрология, Т.2. Гетерогенные ионные равновесия.*** Издательство "Вища Щкола", Харьков 1984.

[10] *Adon R. Gordus;* ***Theory and Problems of Analytical Chemistry.*** Schaum' Outline Series, McGraw–Hill. N.Y 1985.

[11] *Christie G.Enke;* ***The Art and Science of Chemical Analysis.*** John Wiley & Sons, Inc. N.Y 2000.

MỤC LỤC

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Địa chỉ: 136 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội
Điện thoại: 04.37547735 | Fax: 04.37547911
Email: hanhchinh@nxbdhsp.edu.vn | Website: http://nxbdhsp.edu.vn

HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH

Nguyễn Tinh Dung – Đào Thị Phương Diệp

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc ĐINH NGỌC BẢO
Tổng biên tập ĐINH VĂN VANG

Người nhận xét:
GS.TSKH LÂM NGỌC THỤ
PGS.TS HOÀNG THỌ TÍN

Biên tập nội dung:
PHẠM NGỌC BẮC

Kĩ thuật vi tính:
TIÊU VĂN ANH

Trình bày bìa:
PHẠM VIỆT QUANG

Mã số: 01.01.304.110011 – ĐH 2013
In 1000 cuốn, khổ 17 × 24cm, tại Trung tâm NC & SX Học liệu – ĐHSP Hà Nội
Đăng kí KHXB số: 74-2013/CXB/304-84/ĐHSP ngày 14/1/2013
In xong và nộp lưu chiểu quý 1 năm 2013.